АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

S D 6 2 27 1957 Copy 4

LIBRARY

SURPLUS DUPLICATE LIBRARY OF CONGRESS

ТОМ
XXX

10
ВЫПУСК

ОКТЯБРЬ
1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

c. 2

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редакционная коллегия:

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ, Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ, Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН А. Н. ФРУМКИН, К. В. ЧМУТОВ

Главный редактор Я. И. ГЕРАСИМОВ

Заместители главного редактора С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ

Отв. секретарь Л. А. НИКОЛАЕВ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ОБ ОСНОВНОМ УРАВНЕНИИ ФЛУКТУАЦИОННОЙ ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Л. Г. Качурин

Известно, что для определения размера объемного гетерофазного родыша стабильной фазы в метастабильной необходимо решить урав-ние:

$$\frac{\partial}{\partial r}\left[-(\varphi'-\varphi)\frac{4}{3}\pi r^3\rho\frac{N}{\mu}+4\pi r^2\sigma\right]=0, \tag{1}$$

де φ', φ — термодинамические потенциалы метастабильной и стабильной аз, отнесенные к одной молекуле (без учета поверхностных явлений), — радиус зародыша, ρ — плотность стабильной фазы, N — число вогадро, μ — молекулярный вес, σ — удельная поверхностная энергия границе фаз.

Выполнив дважды дифференцирование, приходим к уравнению Клау-уса — Клапейрона, обобщенному на случай сферической поверхности здела фаз:

$$-\frac{L}{T}dT+\frac{\mu}{N}\left(\frac{1}{\rho'}-\frac{1}{\rho}\right)dp'=\frac{2\mu}{N}d\left(\frac{\sigma}{\rho r^*}\right), \tag{2}$$

де L — удельная энергия превращения фаз, ρ' — плотность метастабиль-ой фазы, T — температура, p' — давление метастабильной фазы.

Если в уравнении вероятности флуктуаций энтропии

$$W\sim\exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right), \tag{3}$$

де W — вероятность состояния, соответствующая изменению энтропии стемы фаз на величину ΔS, а k — постоянная Больцмана, подставить

$$\Delta S=\frac{1}{T}\left[-(\varphi'-\varphi)\frac{4}{3}\pi r^3\rho\frac{N}{\mu}+4\pi r^2\sigma\right] \tag{4}$$

ри $r=r^*$, то мы придем к известному [1, 2] соотношению между раз-ером равновесного зародыша стабильной фазы и вероятностью его обра-вания:

$$W\sim\exp\left[-\frac{4\pi r^{*2}\sigma}{3kT}\right]. \tag{5}$$

равнение (5) определяет вероятность флуктуационного образования мо-кулярных скоплений с плотностью и структурой стабильной фазы, при-м таких скоплений, дальнейший рост которых идет при увеличиваю-ейся энтропии системы фаз (условие гетерофазности). Существенно, о при выводе (5) рассматриваются флуктуации плотности, каждое из торых, сколь бы мало оно ни было, сопровождается фазовым переходом.

Однако, кроме таких флуктуаций, в метастабильной фазе должны иметь сто флуктуации плотности, которые, до тех пор пока они захватывают статочно малые области, не сопровождаются фазовым переходом вне висимости от значений плотности в этих областях. Очевидно, что ве-ятность таких флуктуаций, являющихся флуктуациями плотности,

но не флуктуациями порядка, должна подчиняться тем же уравнениям что и вероятность флуктуаций плотности фазы при условиях, соответствующих стабильности.

Так, например, в воде как при положительных, так и при отрицательных температурах должны иметь место флуктуации плотности, в результате которых создаются области с плотностью, равной плотности льда но не имеющие структуры льда. Очевидно, что вероятность таких флуктуаций должна монотонно убывать с увеличением их размеров при любых температурах как выше, так и ниже 0° С.

Все ли флуктуации плотности воды будут исчезать, все ли они будут гомофазными? При положительных температурах — да; при отрицательных температурах — нет. Для того чтобы узнать, гомофазна ли флуктуация в области, имеющей плотность, равную плотности льда, нужно мысленно заставить оледенеть все молекулы, составляющие область, захваченную флуктуацией, и затем несколько увеличить ее в размерах. Если увеличение размера будет сопровождаться увеличением энтропии системы фаз, то это будет означать, что флуктуация гетерофазна, если уменьшением — значит, флуктуация гомофазна. Критерием здесь служит уравнение (2).

Аналогичным образом обстоит дело и в случае других метастабильных фаз. В соответствии с данной трактовкой, при образовании зародыша стабильной фазы в метастабильной процесс может идти таким образом что флуктуационным будет только процесс изменения плотности метастабильной фазы. Энтропийно он всегда «невыгоден». Вероятность его осуществления определяется вероятностью соответствующих флуктуаций энтропии. Фазовый же переход внутри областей, захваченных флуктуациями плотности, или будет иметь место (если он приводит к образованию зародыша $r \geqslant r^*$), или не будет иметь места (если он приводит к образованию зародыша $r \leqslant r^*$). В последнем случае флуктуации плотности исчезают.

Выведем формулу для расчета вероятности гетерофазных флуктуаций плотности метастабильной фазы в соответствии с данной трактовкой.

Если некоторый континуум молекул метастабильной фазы изотермически изменит свой объем от v' до v, причем плотность в объеме v будет равна плотности стабильной фазы, то энтропия системы фаз изменится на величину, равную

$$\Delta S = \frac{1}{T}\int_{v'}^{v}(p - p')\,dv, \qquad (6)$$

где p' — среднее давление в метастабильной фазе, а p — давление внутри объема v.

Напишем уравнение состояния парообразной метастабильной фазы в виде:

$$\frac{p - p'}{p'} = \frac{v' - v}{v}. \qquad (7)$$

Подставив (7) в (6), получим

$$\Delta S = \frac{p'}{T}\int_{v'}^{v}\left(\frac{v'}{v} - 1\right)dv = \frac{p'v'}{T}\ln\frac{v}{v'} - \frac{p'}{T}(v - v'). \qquad (8)$$

Если во втором слагаемом в (8) пренебречь v по сравнению с v' и заменить, кроме того, v' через $v' = v\frac{\rho}{\rho'}$, то

$$\Delta S = \frac{p'v\rho}{T\rho'}\left(\ln\frac{\rho'}{\rho} + 1\right). \qquad (9)$$

одстановка в (9) $p'/T\rho' = kN/\mu$ дает

$$\Delta S = \frac{kNv\rho}{\mu}\left(\ln\frac{\rho'}{\rho} + 1\right). \tag{10}$$

аменив, наконец, v через $v = {}^4/_3\pi r^{*3}$, где r^* — радиус гетерофазного ародыша, получаем окончательно изменение энтропии, соответствующее бразованию гетерофазного зародыша:

$$\Delta S = \frac{4}{3}\pi\frac{kN}{\mu}\rho\left(\ln\frac{\rho'}{\rho} + 1\right)r^{*3}, \tag{11}$$

соответствующую вероятность состояния:

$$W \sim \exp\left[\frac{4}{3}\pi\frac{N}{\mu}\rho\left(\ln\frac{\rho'}{\rho} + 1\right)r^{*3}\right]. \tag{12}$$

сли плотность пара велика и если пренебречь v по сравнению с v ельзя, то

$$\Delta S = \frac{4}{3}\pi\frac{kN}{\mu}\rho\left(\ln\frac{\rho'}{\rho} + 1 - \frac{p\mu}{\rho kNT}\right)r^{*3}. \tag{13}$$

ависимость r^* от пересыщения может быть получена из (2) путем инегрирования по p от упругости насыщения $p_н$ до p и по r от ∞ до r. нтегрируя, получим

$$r^* = \frac{2\sigma\mu}{\rho kNT\ln\frac{p}{p_н}}. \tag{14}$$

огда для пересыщенного пара в случае [1,2]

$$\Delta S = -\frac{4}{3}\pi\frac{\sigma}{T}\left(\frac{2\sigma\mu}{\rho kNT\ln\frac{p}{p_н}}\right)^2 \tag{15}$$

в случае (11)

$$\Delta S = \frac{4}{3}\pi\frac{kN}{\mu}\rho\left(\ln\frac{p_н\mu}{\rho kNT} + \ln\frac{p}{p_н} + 1\right)\left(\frac{2\sigma\mu}{\rho kNT\ln\frac{p}{p_н}}\right)^3. \tag{16}$$

ля жидкостей уравнение состояния напишем в виде:

$$\frac{v - v'}{p - p'} = \frac{v'}{\rho'}\frac{\partial\rho'}{\partial p'}. \tag{17}$$

одставив $p - p'$ из (17) в (6), получим

$$\Delta S = \frac{1}{\frac{T}{\rho'}\frac{\partial\rho'}{\partial p'}}\int_{v'}^{v}\frac{v - v'}{v'}dv = -\frac{(v - v')^2}{\frac{2T}{\rho'}\frac{\partial\rho'}{\partial p'}v'} = -\frac{2}{3}\frac{\pi(\rho' - \rho)^2}{\rho T\frac{\partial\rho'}{\partial p'}}r^{*3}, \tag{18}$$

ткуда

$$W \sim \exp\left[-\frac{2}{3}\frac{\pi(\rho' - \rho)^2}{kT\rho\frac{\partial\rho'}{\partial p'}}r^{*3}\right]. \tag{19}$$

ля большинства жидкостей слагаемые слева в уравнении (2) становятся соизмеримыми лишь в тех процессах, в которых $\partial p'/\partial T \approx 10$ *атм/град.* и более. Отбрасывая второе слагаемое в (2) для меньших изменений авления и интегрируя от температуры стабильного равновесия фаз T_0

и $r^* = \infty$ до T и r^*, получим (если пренебречь температурной зависи мостью L)

$$r^* = \frac{2\sigma\mu}{\rho NL \ln \frac{T_0}{T}}; \qquad (2$$

$$\Delta S = -\frac{2}{3}\frac{\pi(\rho' - \rho)^2}{\rho T \frac{\partial \rho'}{\partial p'}}\left(\frac{2\sigma\mu}{\rho NL \ln \frac{T_0}{T}}\right)^3; \qquad (2$$

$$W \sim \exp\left[-\frac{2}{3}\frac{\pi(\rho' - \rho)^2}{kT\rho \frac{\partial \rho'}{\partial p'}}\left(\frac{2\sigma\mu}{\rho NL \ln \frac{T_0}{T}}\right)^3\right]. \qquad (2$$

В случае [1,2] для жидкостей

$$\Delta S = -\frac{4}{3}\frac{\pi\sigma}{T}\left(\frac{2\sigma\mu}{\rho NL \ln \frac{T_0}{T}}\right)^2. \qquad (2$$

Уравнение (22) позволяет при классификации переохлаждаемости жид костей ввести в рассмотрение, кроме поверхностной энергии и вязкости сжимаемость жидкости и разность плотностей фаз. При прочих равны условиях, в тех случаях, когда справедли во уравнение (22), скорость образовани кристаллических зародышей в переохлаж денной жидкости тем больше, чем боль ше сжимаемость жидкости и чем меньш разность плотностей фаз. Это находится хорошем согласии с представлениями физике процесса спонтанной кристалли зации.

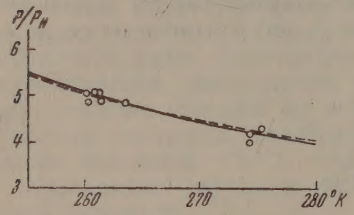


Рис. 1. Критическое пересыщение водяного пара. Сплошная линия — расчет по формуле (5); пунктирная линия — расчет по формуле (12); точки — экспериментальные данные

Для проверки уравнения (5) Фоль мер и Флуд [3] провели ряд опыто по определению минимального (критиче ского) пересыщения паров, при которо начинается быстрая спонтанная конде сация. Результаты опытов с водяным па ром представлены на рис. 1.

Особенно тщательно было определено указанными авторами критич ское пересыщение, отнесенное к температуре $T = 263{,}7°$ K. Оно оказало равным $(p/p_н)_{кр} = 4{,}85 \pm 0{,}08$.

Для расчета зависимости критического пересыщения водяного па от температуры, следуя Фольмеру и Флуду, положим в (15) $p/p_н = 4{,}8$ при $T = 263{,}7°$K и определим соответствующее значение $\Delta S_{кр}$. З даваясь далее различными значениями T и считая при этом постоянны значение ΔS (а значит, и W), получим искомую зависимость

$$\left(\frac{p}{p_н}\right)_{кр} = f(T) \text{ при } W = \text{const}.$$

Она представлена первыми двумя столбцами в табл. 1 и сплошной лини на рис. 1.

Рассчитав аналогичным образом $\Delta S_{кр}$ в формуле (16) и далее реш это уравнение относительно $\ln \frac{p}{p_н}$ при других температурах, получ зависимость критического пересыщения водяного пара от температур представленную первым и третьим столбцами в табл. 1 и пунктирн линией на рис. 1.

Легко видеть, что опыты Фольмера и Флуда с водяным паром один ково хорошо подтверждают как уравнение (5), так и уравнение (12

В то же время вероятности спонтанной конденсации при различных (не обязательно критических) пересыщениях, рассчитанные по урав-

Таблица 1

T, К°	$(p/p_н)_{кр}$		$K_{кр}$
	Ур-ние (5)	Ур-ние (12)	
253,2	5,63	5,58	12,8
263,7	(4,85)	(4,85)	13,1
273,2	4,29	4,34	13,5
283,2	3,82	3,90	13,7
293,2	3,43	3,55	13,9

нениям (15) и (12), могут существенно отличаться друг от друга. Это видно, например, из рис. 2, на котором для водяного пара дана как функция пересыщения величина:

$$K = \frac{\Delta S_{16}}{\Delta S_{15}} = f\left(\frac{p}{p_н}\right),$$

где ΔS_{16} и ΔS_{15} — величины ΔS, рассчитанные по формулам (16) и (15) соответственно.

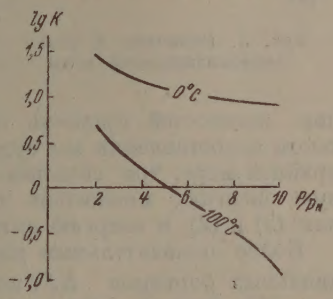


Рис. 2. Величина K для пересыщенного водяного пара

Если считать, что величина потенциального барьера ΔS характеризует вероятность осуществления того или иного пути образования гетерофазных конденсированных зародышей, то из рис. 2 следует, что новая трактовка процесса образования конденсированных зародышей в пересыщенном паре справедлива для водяного пара только при достаточно больших пересыщениях и высоких температурах. С этой точки зрения, хорошее согласие уравнения (12) с опытами, результаты которых представлены на рис. 1, следует рассматривать просто как следствие сравнительно слабой зависимости K от температуры (см. четвертый столбец в табл. 1).

Для расчета критического пересыщения паров различных жидкостей мы, следуя Фольмеру и Флуду, воспользовались значениями $\Delta S_{кр}$, рассчитанными для водяного пара. Результат расчета для шести жидкостей представлен в табл. 2.

Таблица 2

Вещество	T, К°	$p_н \cdot 10^{-3}$ дин/см²	$K_{кр}$	$(p/p_н)_{кр}$		
				Эксп.	Ур-ние (5)	Ур-ние (12)
Вода	263,7	3,10	13,1	(4,85)	(4,85)	(4,85)
Метиловый спирт	270,0	33,33	13,0	3,20	1,84	2,16
Этиловый спирт	273,2	16,26	19,6	2,34	2,27	2,61
н-Пропиловый спирт	270,4	3,73	16,5	3,05	3,23	3,45
н-Бутиловый спирт	270,2	1,44	12,5	4,60	4,37	4,47
Нитрометан	252,2	3,27	9,9	6,05	6,20	5,22
Этилацетат	240	3,23	6,0	12,3	11,0	7,61
	244	4,43	7,1	8,6	9,9	7,16

Величины μ, ρ, σ были взяты из работы [3]. Упругости насыщения паров дл метилового, этилового, пропилового спиртов были взяты в справочнике [4, 5]. Дл нитрометана была использована формула, данная в [6], для этилацетата — формул данная в [7]. Для определения упругости насыщения бутилового спирта данные [5, были линейно экстраполированы в область более низких температур по график с осями ординат $\ln p$ и $1/T$. Изопропиловый спирт из-за отсутствия соответствующ данных не был использован.

В четвертом столбце табл. 2 даны значения $K_{кр}$, рассчитанные пр помощи экспериментальных значений критического пересыщения. Вс $K_{кр}$ оказались значительно больше единицы. Судя по этому, в соответ ствии с замечанием, сделанным на стр. 2141 для расчета критического пересыщения в всех рассматриваемых случаях лучше при годно уравнение (5), чем уравнение (12) Совпадение же расчетов по уравнению (12 с опытными данными следует ожидать дл тех паров, для которых $K_{кр}$ близко к $K_{кр}$ дл водяного пара. Расчеты критического пере сыщения, результаты которых представлен в седьмом столбце табл. 2, подтверждаю это. Исключение, как и в работе [3], состав ляет метиловый спирт.

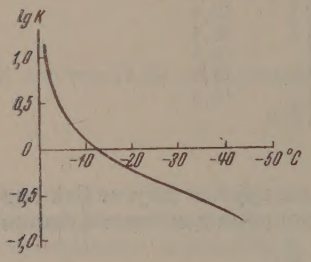


Рис. 3. Величина K для переохлажденной воды

Сопоставление уравнений (5) и (22) с име ющимися опытными данными о переохлажде нии жидкостей провести не представляется возможным, так как пр таком сопоставлении мы будем иметь не один, как в случае паров, а, п крайней мере, три сильных параметра подгонки: удельную поверхност ную энергию, множитель пропорциональности, пропущенный в форму лах (5) и (2), и энергию активации [1, 2].

Более показательным для жидкостей является сопоставление потен циальных барьеров ΔS, которые должны быть преодолены в жидкост при образовании гетерофазных зародышей. На рис. 3 дана величина

$$K = \frac{\Delta S_{21}}{\Delta S_{23}} = f(T)$$

для переохлажденной воды.

Коэффициент сжимаемости воды принят постоянным и равным $0{,}45 \cdot 10^{-10}$ *г.см*$^{-3}$ *дин.см*$^{-2}$. Судя по табличным данным для положительных температур [5], он сравни тельно слабо зависит от температуры. Данные о плотности воды [5] были плавн экстраполированы в область более низких температур.

Если считать, что величина потенциального барьера ΔS характери зует вероятность осуществления того или иного пути образования гетеро фазных кристаллических зародышей, то из рис. 3 следует, что пр малых переохлаждениях воды более вероятно образование гетерофазны кристаллических зародышей, возникающих в результате флуктуаци плотности и структуры воды [уравнение (5)]; при глубоких переохла ждениях более вероятно образование гетерофазных ледяных зародышей возникающих в результате нефлуктуационного перехода воды в ле в областях, захваченных флуктуациями плотности [уравнение (22)]

Автор благодарит Л. Э. Гуревича за обсуждение результатов работы и ценные замечания.

ВЫВОДЫ

Показано, что в некоторых случаях флуктуации в метастабильных фазах, приводящие к образованию зародышей стабильной фазы, могут быть лишь флуктуациями плотности, но не флуктуациями порядка. Даны соответствующие уравнения для пересыщенных паров и переохлажденных жидкостей.

Развитый метод может быть применен и для уточнения уравнений флуктуационного образования плоскостных зародышей стабильной фазы в метастабильной.

Ленинградский гидрометеорологический институт

Поступила 11.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945.
2. M. Volmer, Kinetik d. Phassenbildung, D., Dresden, 1939.
3. M. Volmer u. H. Flood, Zs. Phys. Chem., 170, 273, 1934.
4. Т. Э. Справочник физических, химических и технологических величин, том 5, 1930.
5. Справочник химика, том I, ГХИ, 1951.
6. J. Williams, Journ. Amer. Chem. Soc., 47, 2644, 1925.
7. S. Young, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc., chem. Ser., 12, 374, 1910.
8. G. Kahlbaum, Zs. phys. Chem., 26, 577, 1898.

О ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ ПОЛИМЕРОВ

IV. ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ МОЛЕКУЛ ПОЛИМЕРОВ НА ИХ ВЗАИМНУЮ РАСТВОРИМОСТЬ

Г. Л. Слонимский и Г. В. Струминский

В предыдущей работе [1] было показано, что натрийбутадиеновы каучук (СКБ) при смешении с бутадиенстирольным сополимеро (СКС-30), а также с полистиролом не подчиняются общему правилу, со стоящему в том, что при положительной теплоте смешения чистых поли меров их равноконцентрированные растворы образуют при смешени однофазную систему, в то время ка при отрицательном значении это теплоты растворы разделяются н две фазы. Особенность упомянуты двух систем состоит в том, что смес растворов разделяются на две фаз хотя теплоты смешения полимер положительны.

Таблица 1

Интегральные теплоты смешения полимеров и поведение смеси их растворов в бензоле

Наименование смеси	Теплота смешения полимеров в $\frac{кал}{2\,г\ смеси}$	Поведение смеси растворов полимеров
СКБ + СКС-30	+0,5	Расслаивается
СКБ + полистирол [1]*	+0,3	То же
СКБ + полистирол [2]	+0,6	»
СКБ + этилбензол	−0,4	Смешивается

* Индекс указывает номер партии полимера.

Настоящая работа посвящена о суждению причин этой аномали Прежде всего обращает на себя вн мание то, что в обеих системах пр сутствуют стирольные группы. В св зи с этим следует напомнить, что п исследовании теплот растворения п листирола в этилбензоле А. А. Т гер и В. А. Каргин [2] эксперим тально показали, что выделение те ла при растворении полимера в со ственном гидрированном мономе обусловлено неплотностью упаков цепных молекул, возникающей случае недостаточной гибкости мол кул полимера.

В. С. Клименков, В. А. Каргин и А. И. Китайгородский [3] расче ным путем нашли, что переход от мономерного состояния к полимерно происходит с меньшим изменением объема у полимеров с жесткими п пями. Следовательно, плотность упаковки полимеров определяется в зн чительной степени гибкостью цепей, а не межмолекулярным взаимоде ствием цепных молекул.

Поскольку плотность упаковки определяет удельный объем полимер а изменения объема тесно связаны с тепловыми эффектами, то, естествен возникает предположение, что наблюденная нами аномалия в поведен смесей полимеров обусловлена влиянием плотности упаковки молек на значение теплоты смешения полимеров.

Обнаруженные нами аномалии характеризуются приведенными табл. 1 данными.

Как видно из этой таблицы, теплоты смешения СКБ с СКС-30 и СК с полистиролом определенно положительны, а между тем смеси их ра творов разделяются на две фазы. Это противоречие тем более уди

ельно, что поведение сырых смесей и резин, изготовленных на основе омбинации каучуков СКБ с СКС-30, согласно [4, 5], указывает ограниченную взаимную растворимость этих каучуков.

Таким образом данные механических исследований смесей каучуков, резин и поведение смесей растворов согласуются между собой, но противоречат результатам измерений теплот смешения. Из расслоения смеси равноконцентрированных растворов этих каучуков следует, что для взаимного смешения таких молекул необходимо затратить теплоту, т. е. что тепловой эффект смешения растворов отрицателен*. Микронеоднородность резин, изготовленных на основе смеси СКБ с СКС-30, также показывает, что при температуре вулканизации (143° С) происходит микрорасслоение резиновой смеси, фиксируемое вулканизационными связями. Возникает естественный вопрос: вследствие чего же происходит выделение тепла при смешении СКБ с СКС-30 или с полистиролом. Нам представляется, что единственно возможным источником выделения теплоты при смешении СКБ с СКС-30 и СКБ с полистиролом может быть только уменьшение объема системы при смешении ее компонентов. Действительно, опытные данные по теплотам смешения СКБ с полистиролом и СКБ с гидрированным мономером полистирола (этилбензолом) показывают, что при одинаковом строении и составе химических групп знаки теплот смешения различны. В то время как СКБ смешивается с полистиролом с выделением тепла, система СКБ с этилбензолом поглощает тепло при смешении. В то же время, как известно [2], полистирол растворяется в этилбензоле с выделением тепла вследствие уменьшения объема системы полистирол + этилбензол при образовании раствора.

Совершенно ясно, что если рыхло упакованный полистирол выделяет тепло при смешении с этилбензолом, то он должен выделять тепло за счет сжатия и при смешении с полимером, обладающим гибкими цепными молекулами, в частности с СКБ. Таким образом тепловой эффект смешения полистирола с СКБ должен складываться из двух частей — из теплоты, выделяющейся вследствие уменьшения объема системы при образовании смеси, и из теплоты, поглощающейся при этом вследствие увеличения энергии взаимодействия молекул, обусловленного изменением состава системы в процессе смешения.

Естественно, что в случае сохранения объема системы при смешении тепловой эффект определяется только второй слагающей и при отнесении его к 1 *г* смеси будет одинаков как для смеси двух полимеров, так и для смеси двух гидрированных мономеров этих полимеров. Следовательно, изменение знака теплоты смешения при замене полистирола на этилбензол в комбинации с СКБ указывает на существенную роль объемного сжатия (контракции) при смешении этих полимеров.

В связи с вышеизложенным представлялось интересным проверить, сказывается ли существенно на теплотах смешения различие в молекулярном весе в случае, когда оба полимера обладают плотной упаковкой своих молекул. Другими словами, необходимо было проверить, что теплоты смешения двух полимеров и двух гидрированных мономеров мало различаются, если полимерные молекулы гибки и поэтому упаковываются столь же плотно, как и молекулы их низкомолекулярных гомологов.

С этой целью нами была определена теплота смешения этилацетата и бутилпропионата, являющихся гидрированными мономерами поливинилацетата и полибутилакрилата. Эти полимеры были выбраны потому, что они растворяются в своих мономерах без теплового эффекта, т. е. упакованы плотно. Теплоты смешения этих двух гидрированных мономеров, а также соответственной пары полимеров (поливинилацетата и полибу-

* Это находится в полном соответствии с известными тепловыми данными об эндотермичности смешения низкомолекулярных жидкостей ароматического строения с алифатическими жидкими углеводородами.

тилакрилата) оказались одинаковыми и равными — 0,4 *кал* на 2 *г* смеси. Это отчетливо указывает на то, что действительно при отсутствии влияния неплотности упаковки молекул полимеров тепловые эффекты, отнесенные к одному и тому же весовому количеству, мало зависят от степени полимеризации.

По аналогии с полистиролом, естественно предположить, что и бутадиенстирольный каучук СКС-30 также является неплотно упакованным вследствие наличия в молекулах каучука значительного числа стирольных групп.

Убедительным подтверждением нашего предположения о рыхлой упаковке молекул СКС-30 является определение плотности бутадиен-стирольных сополимеров и смесей полистирола с полибутадиеном и их сополимерами, приведенные в работе А. И. Марея и М. З. Альтшулера [6]. Согласно их данным, для всех исследованных ими систем наблюдается линейная зависимость удельных объемов сополимеров бутадиена со стиролом от содержания стирола. Легко понять, что, поскольку полистирол упакован рыхло, то из этого прямо следует рыхлость упаковки всех сополимеров бутадиена со стиролом и, в частности, СКС-30, так как в противном случае были бы отклонения от линейности. Более того, внимательный анализ всех приведенных данных по плотностям (табл. 2) показывает, что наблюдаются очень небольшие систематические отступления от линейной зависимости, дополнительно подтверждающие наше предположение.

Таблица 2

Плотности сополимеров бутадиена со стиролом и смесей полимеров
(по данным А. И. Марея и Н. З. Альтшулера [6])

Сополимеры и смеси полимеров	Плотность d_4^{20}	Содержание стирола в вес. %	
		Введено в смесь	Определено по плотности
Полистирол	1,054	—	100
Полистирол + полибутадиен	1,036	90,0*	89,7
Полистирол + полибутадиен	1,013	75,0*	75,0
Буна SS	0,978	—	51,8
Буна SS + полибутадиен	0,961	38,9**	40.5
Буна S	0,944	—	28,5
Буна SS + полибутадиен	0 9'2	25,9**	26,5
Полистирол + полибутадиен	0.939	25,0*	24,5
GR — S	0,937	—	23,0
Буна SS + полибутадиен	0,925	13,0**	14,0
Буна SW-10	0,919	—	9,5
Полистирол + политбутадиен	0,918	10,0*	9,0
Полибутадиен	0,907	—	0

* Смеси полистирол + полибутадиен приготовлены из смеси растворов полимеров в бензоле.
** Смеси Буна SS + полибутадиен приготовлены на вальцах.

Как видно из таблицы, в тех случаях, когда смеси готовились из растворов, содержание стирола, определенное из плотности по линейному закону, оказалось ниже (или равно в одном случае), чем фактическое. Когда же смеси готовились на вальцах, то во всех случаях обнаруживается обратное — вычисленные значения выше фактических. С нашей точки зрения, так это и должно быть. Действительно, при изготовлении смеси полимеров из растворов, разделяющихся на две фазы, как показали наши опыты, плотность такой микрогетерогенной смеси должна быть уменьшена вследствие разрыхления вещества в процессе разделения раствора

на две фазы. Поэтому оценка содержания стирола при помощи линейного закона должна быть заниженной. Наоборот, при смешении на вальцах вследствие контракции происходит уплотнение вещества, что и приводит к завышенной оценке содержания стирола в смеси.

Не считая приведенные доказательства окончательными, мы полагаем вероятным возможность сжатия объема при смешении СКБ с СКС-30. По нашему мнению, именно этим и объясняется положительный знак теплоты смешения СКБ с СКС-30. Однако при смешении растворов полимеров суммарный объем системы не изменяется, и поэтому вполне естественно, что смеси растворов СКБ с СКС-30 или СКБ с полистиролом разделяются на две фазы, так как теплота контракции выделилась ранее при изготовлении растворов и не играет роли при смешении растворов.

Таким образом обнаруженное нами противоречие между знаком теплового эффекта смешения в системах СКБ + СКС-30 и СКБ + полистирол и поведением этих систем в смесях растворов полностью устраняется.

Остается рассмотреть причину появления микрорасслоения в резинах, изготовленных из комбинации СКБ с СКС-30. Заметим, что рыхлость упаковки СКС-30, связанная с наличием в молекулах этого каучука стирольных групп, должна уменьшаться при температурах, лежащих выше области размягчения полистирола. Поэтому при таких температурах теплота смешения СКБ с СКС-30 должна стать отрицательной, так как ее положительная слагающая, обусловленная сжатием объема, перестает быть заметной. Следовательно, в подобного рода системах должна существовать нижняя критическая температура смешения, расположенная несколько выше температуры, при которой рыхлость упаковки устраняется. В нашем случае это должно соответствовать температуре стеклования полистирола (+80° С), так как рыхлость упаковки СКС-30 может быть связана только с недостаточной гибкостью стирольных участков цепных молекул этого каучука.

Таким образом при температуре вулканизации (+143° С) СКБ и СКС-30 должны быть ограниченно растворимы друг в друге, так как эта температура выше нижней критической температуры. Естественно, что возникающее при этом микрорасслоение фиксируется вулканизационной структурой, что и обнаруживается при исследовании механических свойств таких резин [4].

На основании изложенного можно предположить, что при достаточно быстрой вулканизации (когда расслоение не успеет произойти) или при низкотемпературной вулканизации (ниже критической температуры) возможно получение совершенно однородных резин на основе комбинации СКБ с СКС-30.

Сделанный в нашей работе вывод о большом значении сжатия объема при смешении рыхло упакованных полимеров, позволяющий понять ряд наблюденных нами и другими исследователями противоречий, должен учитываться при дальнейшем развитии теории растворения полимера в полимере, т. е. при рассмотрении явлений, происходящих при смешении полимеров друг с другом.

Необходимо подчеркнуть также, что более рыхлая упаковка полимеров с жесткими молекулами может быть как равновесной, так и неравновесной. В последнем случае возможны своеобразные процессы, как, например, полное растворение рыхлоупакованного полимера (с образованием гомогенного раствора) при дальнейшем выпадении того же полимера из раствора в виде более плотно упакованной твердой фазы. Следовательно, применение термодинамических представлений к таким полимерам ограниченно.

ВЫВОДЫ

1. Предположена существенная роль уменьшения объема при смешении бутадиенового каучука с бутадиенстирольным каучуком и бутадиенового каучука с полистиролом. В связи с этим подчеркнута ограниченность предположения об аддитивности объемов при смешении полимеров.

2. Показано, что тепловые эффекты смешения полимеров не зависят от степени полимеризации, если не происходит контракция при смешении и что они могут изменить даже свой знак, если при возрастании степени полимеризации упаковка молекул становится более рыхлой.

3. На основании теоретического анализа собственных и литературных экспериментальных данных высказано предположение о существовании нижних критических температур смешения для систем бутадиеновый каучук — бутадиенстирольный каучук и бутадиеновый каучук — полистирол, лежащих выше температуры стеклования полистирола. Возникновение нижней критической температуры смешения вызвано пониженной плотностью упаковки молекул полистирола и бутадиенстирольного каучука при температурах ниже температуры стеклования полистирола.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
17.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Струминский и Г. Л. Слонимский, Журн. физ. химии, 30, 1941, 1956.
2. А. А. Тагер и В. А. Каргин, Колл. журн., 14, 367, 1952.
3. В. С. Клименков, В. А. Каргин и А. И. Китайгородский, Журн. физ. химии, 27, 1217, 1953.
4. Н. Ф. Комская и Г. Л. Слонимский, Журн. физ. химии, 30, 1529, 1956.
5. Г. Л. Слонимский и Н. Ф. Комская, Журн. физ. химии, 30, 1746, 1956.
6. А. И. Марей и М. З. Альтшулер, Труды ВНИИСК, вып. III, 163, 1951.

АДСОРБЦИОННОЕ И ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ СТРУКТУРЫ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А. В. Киселев, Е. А. Леонтьев, В. М. Лукьянович и Ю. С. Никитин

Адсорбционные и каталитические свойства алюмосиликатных катализаторов зависят как от химических свойств поверхности, так и от величины поверхности и размеров пор, т. е. от структуры их скелета. Изучение механизма изменений структуры алюмосиликатного катализатора при действии на него высоких температур и водяного пара представляет большой теоретический и практический интерес. Известно, что в процессе работы на установках каталитического крекинга алюмосиликатный катализатор снижает свою первоначальную активность. Падение активности вызывается рядом причин. К числу важнейших из них относятся перегревы катализатора и действие на него водяного пара. Оба эти фактора приводят к необратимому снижению активности, вызывают значительные изменения в структуре катализатора. Изучение этих структурных изменений, выявление закономерностей, по которым они протекают, позволят глубже подойти к пониманию вопросов термического и парового «отравления» алюмосиликатных катализаторов.

Сокращение поверхности алюмосиликатных катализаторов после прокаливания их при высоких температурах отмечалось разными исследователями [1—6]. Наиболее подробно изучение спекания шарикового алюмосиликагеля было проведено ван-Нордстрандом, Крегером и Рисом [5], которые показали, что объем пор алюмосиликагеля сокращается пропорционально сокращению величины поверхности; при этом размеры пор и их распределение остаются неизменными. Авторы полагали, что при прокаливании происходило спекание части пор с образованием непористой стекловидной фазы, что приводило к уменьшению общего объема пор.

Отравление алюмосиликатных катализаторов паром сопровождается значительным уменьшением поверхности. Это было установлено одним из авторов совместно с С. К. Макаровым и А. В. Агафоновым [2] на основании исследования изотерм адсорбции и десорбции паров метонола на образцах, подвергнутых прокаливанию и отравлению паром.

Имеются указания [2, 7, 8] на то, что воздействие пара ведет не только к уменьшению поверхности катализатора, но и к изменению размеров его пор. Так, в некоторых случаях сокращение поверхности сопровождалось качественным изменением их пористой структуры, приводившим к увеличению размеров пор в результате действия паров воды.

Представляло интерес исследовать на одном и том же образце алюмосиликатного катализатора изменение его структуры как в результате прокаливания, так и в результате обработки паром разными методами. Для исследования мы применили два метода: адсорбционно-структурный [9], основанный на анализе изотерм адсорбции и десорбции паров, и электронно-микроскопический метод реплик, полученных с поверхностей раскола зерен катализатора [10].

Первый из них дает значение полной величины адсорбирующей поверхности, объем пор и их распределение по эффективным радиусам, т. е. структурные характеристики, усредненные по всей массе взятого катализатора. Второй позволяет непосредственно судить о строении его скелета в отдельных местах, с которых сняты реплики.

Исследование адсорбционных свойств алюмосиликатных катализаторов с малым содержанием окиси алюминия (до 10—15%) указывает на бли-

зость структур их к структуре силикагелей [9, 11—13]. Поэтому естественно предположить, что скелеты этих алюмосиликагелей и силикагелей построены аналогично, хотя особенности образования и активирования шариковых алюмосиликатных катализаторов усложняют их структуру и делают ее менее однородной.

Изучение изотерм адсорбции и десорбции паров на неспрессованных и спрессованных порошках, состоящих из шаровидных непористых частиц, и сопоставление их с абсолютными (отнесенными к единице поверхности) изотермами адсорбции и десорбции паров на непористых образцах кремнезема (кварце и кварцевом стекле) и на силикагелях приводят к представлению о корпускулярном строении силикагелей [14, 15], согласно которому скелет силикагелей состоит из сросшихся первичных частиц кремнезема шаровидной формы.

Эти шаровидные частицы построены из неправильно, но достаточно плотно упакованных кремнекислородных тетраэдров. Выступающие на поверхность частиц внешние углы тетраэдров у непрокаленных при высоких температурах образцов заняты гидроксилами [16—18]. Первичные шаровидные частицы в зависимости от способа получения силикагеля могут быть разных размеров и упакованы с различной плотностью. В тонкопористых силикагелях частицы мельче и упакованы плотнее; среднее координационное число n для них приближается к восьми. В крупнопористых силикагелях частицы крупнее и упакованы более рыхло.

Поры силикагелей представляют зазоры между частицами. Они имеют форму, напоминающую «четки». Определяемые по формуле Томсона из десорбционной ветви изотерм эффективные диаметры пор d соответствуют «горлам» пор — сужениям этих четок. Для обычных крупнопористых силикагелей диаметры сужений d близки к размерам более широких частей пор и к диаметрам частиц D.

Эти представления о структуре ксерогелей были затем подвергнуты проверке при помощи электронного микроскопа. Исследование реплик, снятых с силикагелей разной пористости, показало, что их скелет действительно состоит из частиц приблизительно шаровидной формы [10].

Изменения в пористой структуре алюмосиликагелей с этой точки зрения должны сводиться к изменению размеров, формы, взаимного расположения и связи образующих скелет катализатора первичных частиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы катализаторов и их подготовка. Для исследования были взяты два исходных образца шариковых алюмосиликатных катализаторов, прокаленных в течение 6 час. при 750°. Из них были получены серии измененных образцов в результате прокаливания при 900° и обработки паром при 750° в течение разного времени. Прокаливание и обработка паром проводились в вертикальной печи в кварцевом проточном реакторе. Прокаливание велось в токе воздуха, подаваемого со скоростью 100 объемов воздуха на объем катализатора в час. Обработка паром проводилась также при постоянной подаче его — 100 объемов пара на 1 объем катализатора в час.

Для дальнейшего исследования адсорбционно-структурным и электронно-микроскопическим методами были выбраны исходные катализаторы, прокаленные при 900° в течение 6 час. и обработанные паром при 750° в течение 24 час. На остальных образцах снимались только изотермы адсорбции паров метанола.

Адсорбционные исследования катализаторов. На каждом из основных образцов обеих серий катализаторов при помощи весов Мак-Бэна — Бакра были сняты адсорбционно-десорбционные изотермы паров метанола и бензола при 20°, которые представлены на рис. 1, 2.

На рис. 3 показаны соответствующие кривые распределения объемов пор по их эффективным размерам, а в табл. 1— насыпной вес и вычисленные из адсорбционных данных структурные характеристики: общий объем пор v_s, определяемый как предельно сорбируемый при насыщении объем

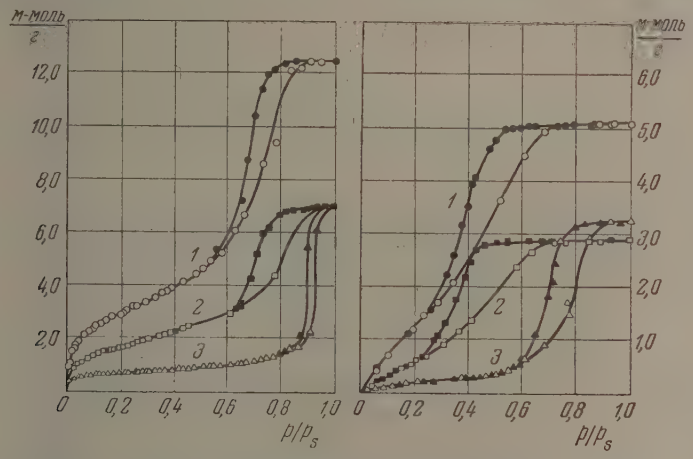


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров метанола (слева) и бензола (справа) при 20° на катализаторах первой серии: *1* — исходном, *2* — прокаленном при 900° и *3* — обработанном 100%-ным паром при 750° 24 часа. Черные точки — десорбция

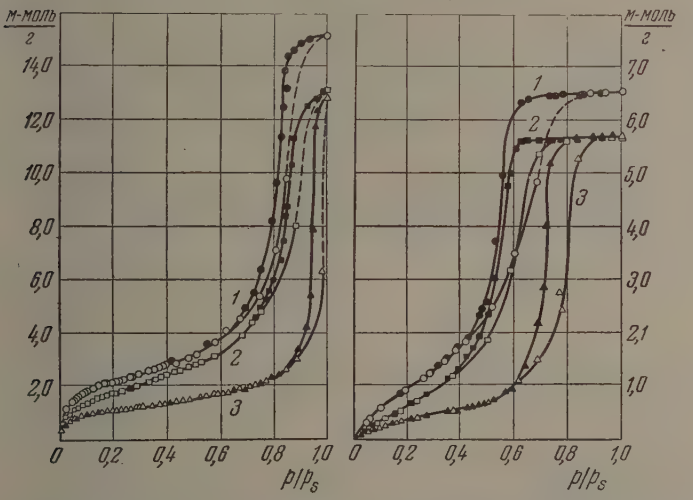


Рис. 2. Изотермы адсорбции паров метанола (слева) и бензола (справа) при 20° на катализаторах второй серии: *1* — исходном, *2* — прокаленном при 900° и *3* — обработанном 100%-ным паром при 750° 24 часа. Черные точки — десорбция

жидкого метанола или бензола, удельные поверхности скелета s и адсорбционной пленки, образующейся к началу гистерезиса s' [9], и эффективные диаметры пор d.

Величина s определялась из изотерм адсорбции паров метанола по методу Б Э Т при значении площади, занятой молекулой метанола в плотном мономолекулярном слое, $\omega_0 = 25$ Å^2, и из изотерм адсорбции паров бензола методом приведения [9, 12] их к абсолютной изотерме адсорбции паров бензола на крупнопористых силикагелях

Таблица 1

Результаты оценки структурных характеристик катализаторов по адсорбции паров метанола и бензола

Образцы	Насыпной вес, г/см³	Объем пор, v_s, см³/г		Удельная поверхность, м²/г				Диаметр пор, Å			
				s		s'		$d_T + 2\tau$		d_s	
		CH_3OH	C_6H_6	CH_3OH	C_6H_6	CH_3OH	C_6H_6	CH_3OH	C_6H_6	CH_3OH	C_6H_6
Катализаторы серии 1											
исходный	0,73	0,50	0,46	375	365	300	255	50	50	53	5
прокален при 900°	0,90	0,28	0,26	215	200	(130)	(160)	52	51	53	5
обработан паром:											
1 час	0,74	0,42	—	245	—	—	—	80	—	70	—
12 час.	0 87	0,32	—	145	—	—	—	135	—	90	—
24 часа	0,90	0,28	0,30	85	72	(60)	70	160	140	130	16
Катализаторы серии 2											
исходный	0,61	0,61	0,59	275	280	240	215	90	85	90	9
прокален при 900°	0,67	0,53	0,51	235	205	—	215	100	85	90	9
обработан паром:											
1 час	0,66	0,58	—	210	—	—	—	95	—	110	—
12 час.	0,67	0,53	—	170	—	—	—	125	—	130	—
24 часа	0,67	0,51	0,52	135	115	—	115	—	155	155	18

вблизи завершения плотного монослоя *. Величина s' определялась по термодинамическому методу [9, 20].

Значение d определялось через эффективный диаметр по Томсону в максимуме кривой распределения d_T с поправкой на толщину адсорбированного слоя ($d_T + 2\tau$) и через отношение учетверенного объема пор к их поверхности ($d_s = 4v_s/s$) [20].

Оценка структурных характеристик образцов разными методами по адсорбции паров метанола и бензола дает близкие результаты. В табл. 2 приведены средние

Таблица 2

Средние структурные характеристики основных образцов катализаторов по адсорбционным данным

Образцы	v_s см³/г	s м²/г	d, Å	D, Å
Серия 1				
исходный	0,48	370	50	75
прокален при 900°	0,27	210	50	—
обработан паром 24 часа	0,29	80	150	350
Серия 2				
исходный	0,60	280	90	—
прокален при 900°	0,52	220	90	—
обработан паром 24 часа	0,52	125	165	230

величины v_s, s и d, а также величины диаметров частиц скелета D, оцененные при допущении, что частицы представляют одинаковые гладкие шарики, и пренебрежении возможной недоступностью части их поверхности у мест контакта [14].

* Оба метода требуют дальнейшего уточнения, так как $\omega_0 = 25$ Å² (определенная через адсорбцию паров азота при $\omega_0 = 16{,}2$ Å²) соответствует плотному монослою метанола на гидратированном силикагеле и алюмосиликагеле; использованная в расчетах абсолютная величина адсорбции паров бензола относилась также к гидратированному силикагелю. Эти величины несколько изменяет резкая дегидратация поверхности, хотя вблизи завершения монослоя изменение, вероятно, невелико [19].

Из рис. 3 видно, что катализаторы обеих серий являются довольно однороднопористыми. Исходный образец второго катализатора обладает несколько меньшей поверхностью, но бо́льшим объемом пор, и является более крупнопористым, чем исходный образец первого катализатора. Сопоставление величин s и s' показывает, что отравленные паром образцы являются достаточно крупнопористыми: капиллярная конденсация паров происходит на поверхности адсорбционной пленки s', размеры которой близки к поверхности скелета катализаторов s [20].

Из рис. 3 и из данных табл. 1, 2 видно, что как перегрев до 900°, так и травление паром при 750° приводят к уменьшению поверхности катализаторов и сокращению общего объема их пор. При этом обращает на себя внимание резкая разница действия перегрева и отравления паром в отношении размеров пор катализаторов.

Так, при прокаливании катализатора сокращение величины удельной поверхности происходит приблизительно пропорционально сокращению объема пор. Размеры пор существенно не меняются, что хорошо согласуется с упомянутой ранее работой [5].

В случае же обработки паром объем пор уменьшается медленнее, чем величина удельной поверхности; при этом происходит резкое увеличение размеров пор. При длительном воздействии пара при 750° полностью исчезают преобладавшие в исходных образцах более тонкие поры — кривая распределения смещается вправо. Катализаторы становятся крупнопористыми *.

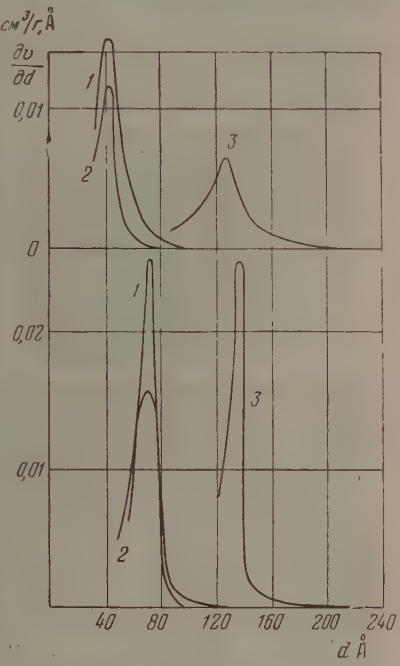


Рис. 3. Кривые распределения объемов пор по эффективным диаметрам катализаторов первой серии (вверху) и второй серии (внизу): *1* — исходного; *2* — прокаленного при 900°, *3* — обработанного 100%-ным паром при 750°

Обращает внимание (рис. 4) приблизительно параллельный ход прямых, выражающих зависимость v_s от s при обработке паром катализаторов разной структуры. Это указывает на одинаковый механизм изменения структуры в результате действия водяного пара у различных тонко- и крупнопористых шариковых алюмосилкиагелей.

Из рис. 4 видно также, что в случае обработки паром прямые зависимости v_s от s идут более полого, чем в случае термической обработки. При одной и той же усадке удельная поверхность катализатора, обработанного паром, значительно меньше, чем у образца, прокаленного при более высокой температуре. При одинаковой удельной поверхности объем катализатора, подвергшегося прокаливанию, меньше, а его насыпной вес больше, чем катализатора, обработанного паром. Это приводит к тому, что поверхность катализатора, отнесенная к объему, у образца, прокаленного при 900°, остается выше, чем у катализатора, «отравленного» паром в течение 1 часа.

Таким образом на основании адсорбционных данных мы приходим

* В соответствии с более тонкой пористостью исходных образцов, особенно образца первой серии, величины s' для них меньше s. После обработки паром в соответствии с расширением пор эти величины сближаются.

к заключению, что изменение структуры шариковых алюмосиликатн катализаторов сильно зависит от их обработки. Различие характерно д обеих серий образцов. Отметим, что в первой серии образцов обработ паром приводит к очень большому сокращению объема пор (почти в д раза) и к увеличению их размеров примерно в три раза; у катализатор второй серии объем пор меняется лишь на одну пятую, а размер пор у личивается меньше чем в два раза. Соответственно спекание при 90 меньше изменяет объем пор катали торов второй серии.

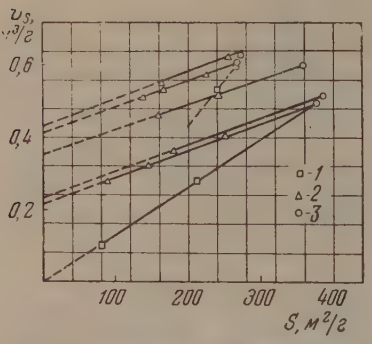


Рис. 4. Изменение объемов пор и удельной поверхности алюмосиликатных шариковых катализаторов в зависимости от *1* — термической и *2* — паровой обработки, *3* — исходные катализаторы

С точки зрения корпускулярной т рии строения скелета ксерогелей, а сорбционные данные приводят к закл чению, что обработка паром при 75 приводит к значительному росту шар видных частиц, составляющих скел этих алюмосиликатных катализатор

Электронно-м и кроскоп ческое исследование катал заторов. Основные образцы обеих сер катализаторов были изучены также при мощи электронного микроскопа по мето реплик. Этот метод имеет то преимущест что здесь рассматривается отпечаток с пове ности неразрушенного зерна образца, то как при съемке на просвет порошка, по ченного при дроблении пористых тел, по ляется неопределенность в трактовке резу татов из-за неясности предела диспергирован и возможной агрегации частиц при приготов нии препарата для исследования. Недостатками метода реплик, помимо его трудоемк ти и некоторого снижения разрешающей способности, являются возможность появлен искажений при получении отпечатков и трудность расшифровки фотографий. П следние два недостатка в основном можно устранить, применяя различные вариан метода реплик для взаимного контроля и пользуясь стереоскопическими фотографиям для расшифровки изображений. Следует заметить, что вообще при исследовании стру туры пористых тел при помощи электронного микроскопа применение стереоскоп представляется крайне желательным.

Препараты для просмотра в приборе приготовлялись следующим образом. Шар ки катализаторов диаметром в несколько миллиметров раскалывались пополам, на поверхность скола наносилась капля однопроцентного раствора коллодия в ами ацетате. После испарения растворителя при комнатной температуре эта операц повторялась 5—7 раз, причем после 2—3 раз нанесения применялся 5%-ный р твор коллодия. В результате образовывалась достаточно толстая коллодиевая плен воспроизводящая рельеф изучаемой поверхности; пленка при помощи пинцета от лялась от образца.

Непосредственно для наблюдения в электронном микроскопе такой коллод вый отпечаток не пригоден из-за слишком большой толщины. Поэтому на него в ва уме путем термического распыления наносился тонкий слой кварца или бериллия [2 который затем оттенялся хромом. Коллодиевая подложка растворялась в амилацета кварцевая или бериллиевая пленка тщательно промывалась в том же растворителе и н сушивалась. Преимуществом таких вторичных реплик по сравнению с тонкими кол диевыми пленками, которые иногда применяются в качестве первичных реплик, я ляется их большая механическая и термическая устойчивость, что значительно обл чает фотографирование в электронном микроскопе; кроме того, они обладают лучш разрешением вследствие малой толщины. Сравнение коллодиево-бериллиевых и к лодиево-кварцевых реплик показало, что оба способа дают совпадающие результат бо́льшая часть работы нами была проведена с коллодиево-бериллиевыми репликам

При применении метода реплик разрешение на электронно-микроскопическ снимках определяется размерами молекул вещества, образующего отпечаток. наших фотографиях разрешение составляло около 100 Å, что является обычным д коллодиевых реплик [22].

Одним из наиболее трудных и ответственных этапов при электронно-микроско ческом исследовании часто является расшифровка полученных фотографий. В данн работе мы широко применяли стереоскопическое фотографирование, что значитель облегчило расшифровку структуры катализаторов.

Фотографирование производилось на электронном микроскопе УЭМ-100 при у личениях от 11 000 до 14 500. Дальнейшее увеличение достигалось оптическим путе

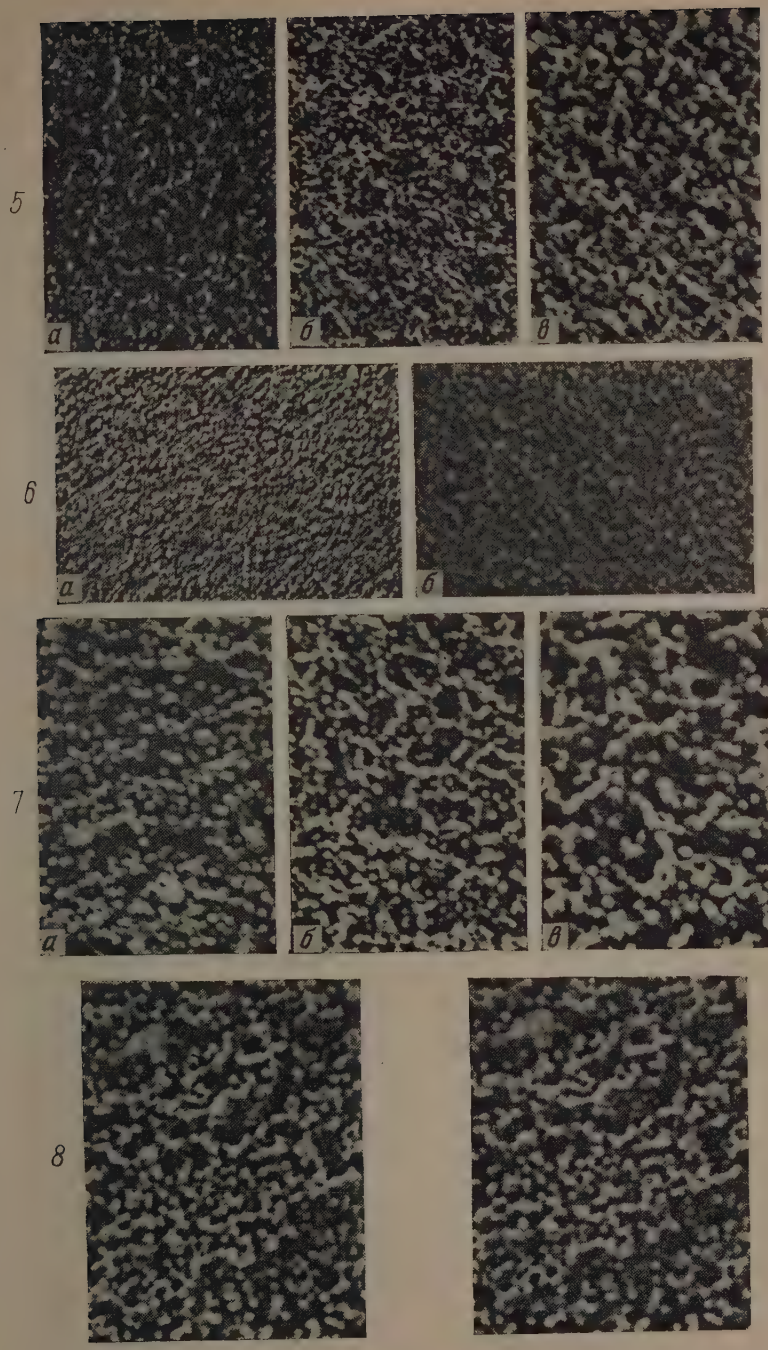


Рис. 5. Реплики с поверхности алюмосиликатных катализаторов первой серии. Исходный образец

Рис. 6. Реплики с поверхности алюмосиликатных катализаторов первой серии. Прокален при 900°

Рис. 7. Реплики с поверхности алюмосиликатных катализаторов первой серии. Обработан водяным паром при 750°

Рис. 8. Стереопара. Реплики с поверхности алюмосиликатного катализатора первой серии, обработанного водяным паром при 750°

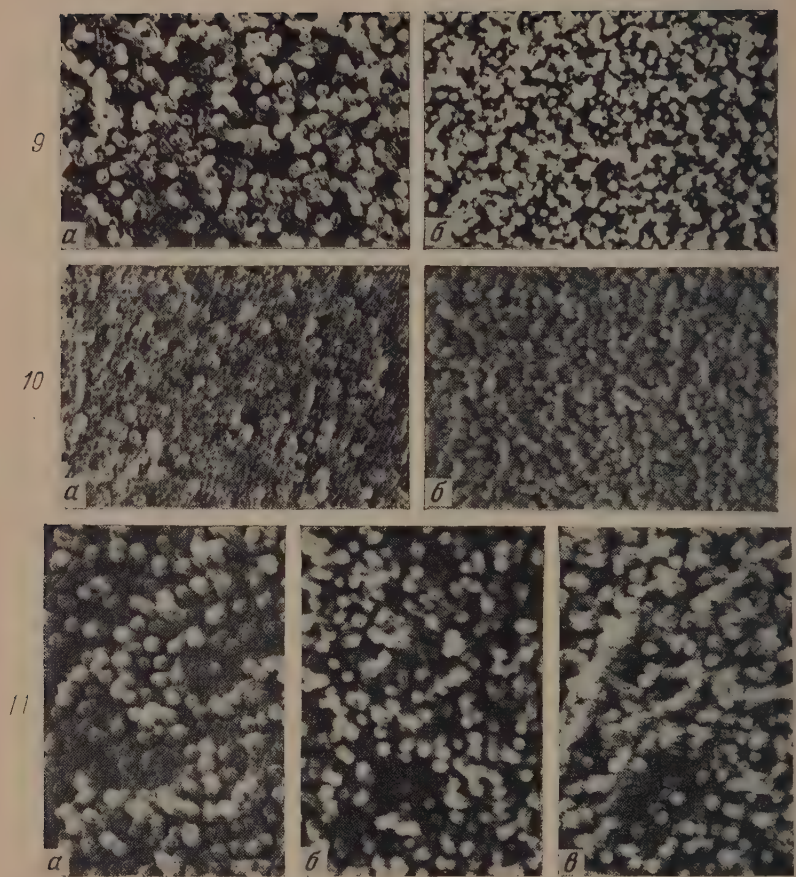


Рис. 9. Реплики с поверхности алюмосиликатных катализаторов второй серии. Исходный образец

Рис. 10. Реплики с поверхности алюмосиликатных катализаторов второй серии. Прокален при 900°

Рис. 11. Реплики с поверхности алюмосиликатных катализаторов второй серии. Обработан водяным паром при 750° (× 29 000)

Из числа нескольких сотен снятых нами фотографий на рис. 5—11 приведено несколько типичных. Анализ всего материала, в частности изучение стереоснимков, позволяет сделать следующие заключения о структуре образцов алюмосиликатных катализаторов.

Скелет алюмосиликатных катализаторов действительно имеет корпускулярное строение. Почти на всех полученных нами фотографиях отчетливо видны шарообразные частицы, из которых слагаются катализаторы. Эти частицы имеют различные размеры и различное внутреннее строение, что видно на рис. 5—11.

Катализаторы характеризуются неоднородностью структуры. В случае одного и того же образца составляющие его частицы в известном интервале различаются по размерам и по внутреннему строению (естественно, что наши представления о внутреннем строении частиц ограничены тем разрешением, которое мы имеем на снимках). Поэтому для каждого образца на рис. 5—7 и 9—11 приведено по нескольку фотографий, представляющих крайние из наблюдаемых для данного образца структур, т. е. максимально различающиеся в отношении размеров и внутреннего строения частиц.

Неоднородность проявляется даже в пределах одного зерна: на снимках с разных мест скола одного и того же шарика видны частицы, несколько различающиеся по размерам. Эта неоднородность материала, обусловленная, очевидно, условиями получения катализаторов, не позволяет построить кривые распределения частиц по размерам, так как для этого потребовалось бы получить слишком большое число реплик с разных сколов. В связи с этим мы вынуждены ограничиться качественным указанием преобладающих структур среди крайних случаев, а для грубо количественной характеристики образцов, например для оценки в отдельных случаях удельной поверхности, пользоваться приближенными средними размерами частиц.

Электронно-микроскопические фотографии позволяют далее обнаружить различие в структуре, происшедшее в результате обработки исходных катализаторов паром. Рассмотрим вначале образцы первой серии (рис. 5—7). Для исходного катализатора на подавляющем большинстве фотографий видны округлые частицы размером около 100—200 Å (рис. 5,*а* и 5,*б*). Редко встречается иная картина, показанная на рис. 5, *в*,— сравнительно крупные частицы с как бы разъеденными краями. Мы считаем, что эти крупные частицы состоят из более мелких (около 100 Å или менее), которые не удается видеть на фотографиях. Таким образом исходный катализатор следует считать состоящим из мелких частиц размером порядка 100 Å, которые иногда агрегированы в более крупные образования.

Прокаливание катализатора при 900°, как правило, сколько-нибудь существенно не меняет его структуры по электронно-микроскопическим данным (рис. 6, *а*), хотя иногда удается обнаружить довольно крупные частицы с менее размытыми краями, чем в исходном образце (рис. 6, *б*), что указывает на сокращение поверхности катализатора.

Обработка катализаторов паром при 750° приводит к резкому увеличению размеров частиц (рис. 7). Нами был тщательно изучен ряд стереоснимков такого образца, и мы, как правило, обнаруживали шарообразные частицы диаметром от 400 до 700 Å с резкими очертаниями, так что с электронно-микроскопической точки зрения их следует считать цельными и непористыми. В качестве примера на рис. 8 приведен такой стереоскопический снимок.

Образцы второй серии отличаются тем, что в них преобладают хотя и довольно крупные, но сильно пористые, «дырявые», как бы протравленные частицы (рис. 9, *а*). При прокаливании эта структура существенно не меняется, как видно из рис. 10, *а*. Наряду с этим встречаются частицы, показанные на рис. 9, *б* и 10, *б*, которые при внимательном

рассмотрении оказываются состоящими из сросшихся более мелких частиц наподобие ягод малины (это хорошо видно при изучении негативов в особенности, для рис. 10, *а*, тогда как перепечатывание на бумагу приводит к потере разрешения).

Обработка паром при 750°, как и для катализаторов первой серии приводит к возникновению более крупных и плотных частиц (рис. 11, *а*). Тех «дырявых» частиц, которые были характерны для исходного катализатора и подвергнутого только прокаливанию, здесь обнаружить уже не удается. Однако по сравнению с образцами первой серии в этом случае частицы в электронном микроскопе представляются более рыхлыми, с менее резко очерченными краями (рис. 11, *б*), а иногда даже пористыми (рис. 11, *в*), хотя и в значительно меньшей степени, чем в исходном образце. В целом здесь еще не закончилось образование компактных гладких частиц.

Таким образом, несмотря на значительное различие в структуре катализаторов обеих серий, для них является общим сравнительная устойчивость относительно только термической обработки и формирование крупных частиц в результате воздействия пара при повышенной температуре. Это полностью согласуется с результатами применения адсорбционного метода.

Представляет интерес оценить удельную геометрическую поверхность первичных частиц скелета некоторых образцов на основании электронно-микроскопических фотографий (считая частицы непористыми) для сопоставления с адсорбционными данными. Это можно проделать для катализаторов первой серии. Если принять средний диаметр частиц в исходном катализаторе равным 150 Å (что является явно завышенным, так как в ряде случаев наблюдаемая структура находится на пределе разрешения), то мы получим 180 $м^2/г$ (при плотности 2,2). Следовательно, удельная поверхность исходного катализатора $s > 180$ $м^2/г$. Для образца после обработки паром средний диаметр частиц составляет около 450 Å, чему соответствует удельная поверхность $s \approx 60$ $м^2/г$.

Сравнение с данными табл. 2 показывает, что для обработанного паром образца имеется согласие с адсорбционными данными не только по порядку величины, но гораздо более близкое. Это показывает, в частности, что при обработке паром при 750° мелкие частицы скелета алюмосиликагеля совершенно исчезают, а вырастающие крупные имеют гладкую поверхность.

Такой расчет можно проделать и для отравленного паром образца второй серии, частицы скелета которого становятся более компактными, хотя края их все еще остаются несколько размытыми. В среднем их диаметр составляет около 600 Å, что примерно в 1,5—2 раза больше «диаметра» шероховатых «дырявых» частиц исходного образца. Удельная геометрическая поверхность частиц после обработки паром составляет около 45 $м^2/г$, что много меньше полной адсорбирующей поверхности (125 $м^2/г$) в соответствии с оставшейся шероховатостью частиц этого образца (рис. 11).

Следует отметить, что при приготовлении реплик в ряде случаев вероятно, имело место механическое вырывание отдельных частиц с поверхности катализатора. Поэтому на некоторых фотографиях (например 5, *а* и 7, *а*), возможно, наблюдаются изображения самих частиц, а не реплик с них. Это обстоятельство не мешает правильному определению размеров частиц, но не позволяет оценить упаковку частиц и величину зазоров между ними, т. е. размеры пор.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мы видели, что оба метода—адсорбционно-структурный и электронно-микроскопический — в полном согласии указывают на характерные различия в изменении структуры изученных алюмосиликатных катализато-

ов при их перегреве и отравлении водяным паром. Попробуем представить ебе механизм этих изменений.

С точки зрения представлений о корпускулярном строении скелета ксерогелей, изменение структуры катализаторов при прокаливании и обработке паром происходит в результате изменения размеров, формы, взаимного расположения и связи первичных частиц, происходящего путем переноса вещества этих частиц.

Этот перенос происходит в направлении, соответствующем возможному уменьшению свободной энергии дисперсной системы, т. е. ведет к сокращению поверхности раздела. Он может совершаться путем объемной и поверхностной диффузии вещества геля в местах срастания первичных частиц, а также путем испарения материала частиц в одном месте и конденсации в другом.

При термическом спекании различных дисперсных тел главную роль, повидимому, играет объемная диффузия. На это, в частности, указывается в [23, 24].

Первичные частицы скелета все сильнее срастаются друг с другом; при этом происходит параллельное уменьшение как величины поверхности, так и объема пор, и значительная «усадка» зерен катализатора. Особенно быстро спекание шарикового алюмосиликагеля происходит при температурах 900° и выше. При 750° спекание происходит значительно медленнее.

Водяной пар действует на поверхность, а не на всю массу вещества первичных частиц. Поэтому он не может ускорить термической диффузии в объеме частиц геля. Скорость объемной диффузии будет определяться той температурой, при которой проводится паровая обработка, в наших опытах 750°, поэтому ее роль невелика. В то же время имеет место быстрый перенос вещества либо путем «поверхностной» диффузии, облегченной разрыхляющим действием пара, либо путем испарения вещества геля с водяным паром [25] с мелких частиц и конденсации его на поверхности более крупных. В результате более крупные частицы как бы «поедают» более мелкие. В этих условиях возможен значительный рост более крупных первичных частиц, подобно росту частиц гидрогеля в аналогичных условиях [6], а следовательно, и уменьшение величины удельной поверхности катализатора при сравнительно малом изменении объема пор. Соответственно росту частиц скелета будут увеличиваться и зазоры между ними, т. е. размеры пор.

Из табл. 2 и из снимков реплик видно, что при паровой обработке первого катализатора действительно происходит большое укрупнение частиц скелета. Мелкие частицы исчезают.

Частицы скелета исходного образца второго катализатора, как показывают снимки реплик, весьма неоднородны; они представляют собою агломерат более мелких частиц или разъедены растворами при их приготовлении, подобно пористым стеклам, для которых характерен «карстовый» рельеф [10]. Во всяком случае эти частицы шероховаты. Поэтому при обработке паром в первую очередь будет происходить не столько рост их размеров, сколько уменьшение поверхности шероховатых частиц за счет их сглаживания. Частицы будут приближаться к термодинамически более равновесной форме гладких шаров.

Снимки реплик показывают, что это действительно имеет место. Адсорбирующая поверхность второго катализатора после отравления паром приближается к геометрической поверхности гладких частиц, образующих его скелет*.

* Этот пример показывает, какую большую помощь может оказать электронный микроскоп при изучении структуры адсорбентов и катализаторов, частицы скелета которых неоднородны. В этом случае изучение реплик является необходимым дополнением к адсорбционно-структурному анализу высокодисперсного тела.

В исходном образце катализатора второй серии основную пористостоп составляет, повидимому шероховатость частиц. После отравления паро пористость уменьшается, и остаются главным образом зазоры между кру ными более гладкими частицами.

Высказанные соображения о механизме изменения структуры алюмо силикагелей при их перегреве и обработке паром являются пока еще предположительными. Дальнейшая работа с учетом генезиса исходны катализаторов должна помочь решению этих вопросов.

До сих пор шла речь лишь об изменениях в построении скелета алюмо силикатных катализаторов из первичных частиц при их обработке; обра ботка, несомненно, изменяет также и химическое состояние поверхност скелета катализаторов.

В работах [16, 19, 26, 27] было показано, что дегидратация и гидра тация поверхности силикагеля существенно влияют на его адсорбционны свойства. Аналогичное влияние должно проявляться и в случае алюмоси ликагелей. Перегрев катализатора до 900° должен вызвать усиление де гидратации, интенсивная обработка водяным паром должна хотя бы час тично привести к возрождению свойств его поверхности.

Об этом можно судить лучше всего по величинам дифференциальны теплот адсорбции. Пока таких измерений еще не сделано, однако ориенти ровочные сведения об изменении энергии адсорбции можно получить н основании сравнения величин «энергетических» констант C уравнени изотермы полимолекулярной адсорбции паров Брунауэра, Эммет и Теллера [19].

Эти величины достаточно точно можно определить из изотерм адсорб ции паров бензола. Для исходного, перегретого и обработанного паро катализаторов первой серии константы C соответственно равны 5,7; 2, и 11,0. Отсюда видно, что при перегреве происходит дальнейшая дегидра тация поверхности алюмосиликагеля, приводящая к уменьшению энерги адсорбции бензола в силу уменьшения электроноакцепторны центров поверхности, каковыми являются ее гидроксилы [28]. Дли тельная же обработка водяным паром увеличивает число эти центров, и в соответствии с этим величина константы C снова возра стает.

В случае образцов второй серии величины констант C имеют следую щие значения: 6,7; 3,8 и 6,8, что находится в соответствии со способом получения исходного образца этой серии, который уже проходил частич ную обработку паром.

ВЫВОДЫ

1. Адсорбционным и электронно-микроскопическим методом иссле дованы изменения структуры двух образцов шариковых алюмосиликат ных катализаторов после их прогрева при 900° и длительной обработки водяным паром при 750°.

2. Результаты адсорбционного и электронно-микроскопического иссле дования находятся в согласии друг с другом.

3. Скелет исходных алюмосиликатных катализаторов имеет корпу скулярное строение; образующие его частицы неоднородны, а у второго образца являются грубо шероховатыми.

4. Прогрев при 900° уменьшает удельную поверхность и пористость катализаторов, но не изменяет заметным образом размеров их пор.

5. Обработка паром резко снижает удельную поверхность и увеличи вает размер пор. Первичные частицы скелета катализаторов при этом сильно увеличиваются, становятся более гладкими и однород ными.

6. Прогрев катализаторов при 900° снижает, а длительная обработка паром при 750° повышает величину «энергетической» константы уравнения изотермы адсорбции паров бензола, что связано с дальнейшей дегидратацией поверхности при перегреве и частичной ее гидратацией при обработке паром.

Институт нефтяной промышленности
Академия наук СССР
Институт физической химии.
Москва
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
5.VIII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. H. E. Ries, R. A. van Nordstand, J. W. Teter, Ind. Eng. Chem., **37**, 311, 1945.
2. А. В. Киселев, Проблемы кинетики и катализа, 5, 255, Изд-во АН СССР, 1948.
3. А. В. Агафонов, Алюмосиликатные катализаторы, Гостоптехиздат, М.—Л., 1952, стр. 47, 65.
4. G. A. Mills, M. A. Shabaker, Petr. Ref. **9**, 30, 97, 1951.
5. R. A. van Nordstrand, W. E. Kreger, H. E. Ries, Journ. Phys. Coll. Chem., **55**, 621, 1951.
6. K. D. Ashley, W. D. Innes, Ind. Eng. Chem., **44**, 2857, 1952.
7. G. A. Mills, S. G. Hindin, Journ. Amer. Chem. Soc., **72**, 5549, 1950.
8. Г. Рис, Сб. Катализ. Катализаторы органических реакций, ИЛ, 1955, стр. 37.
9. А. В. Киселев, Вестник МГУ, № 11, 111, 1949; Сборник «Исследование структуры высокодисперсных и пористых тел», Изд-во АН СССР, 1953, стр. 86.
10. Е. А. Леонтьев, В. М. Лукьянович, ДАН, **103**, 1039, 1955.
11. Н. М. Камакин, А. В. Киселев, ДАН, **80**, 393, 1951.
12. В. П. Древинг, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, ДАН, **82**, 277, 1952.
13. К. В. Топчиева, Журн. физ. химии, **27**, 411, 1953.
14. А. В. Киселев, ДАН, **98**, 431, 1954.
15. О. М. Джигит, А. В. Киселев, И. Е. Неймарк, Журн. физ. химии, **28**, 1816, 1954.
16. А. В. Киселев, Колл. журн., **2**, 17, 1936.
17. Н. Г. Ярославский, Сборник «Исследование структуры высокодисперсных и пористых тел», Изд-во АН СССР, 1953, стр. 153.
18. А. В. Киселев, Сборник рефератов «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», Изд-во МГУ, 1955, стр. 11.
19. А. В. Киселев, К. Г. Красильников, Л. Н. Соболева, ДАН, **94**, 85, 1954.
20. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, Журн. физ. химии, **29**, 316, 1955.
21. W. E. Cosslett, Practical Electron Microscopy, London, 1951.
22. Электронная микроскопия, под ред. А. А. Лебедева, ГИТТЛ, Москва, 1954.
23. Б. Я. Пинес, Усп. физ. наук, **52**, 501, 1954.
24. Б. Я. Пинес, Журн. тех. физики, **16**, 737, 1946.
25. E. L. Bradley, Journ. Phys. Chem., **57**, 706, 1953.
26. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Н. Н. Микос-Авгуль, К. Д. Щербакова, ДАН, **70**, 441, 1950.
27. С. П. Жданов, ДАН, **100**, 1115, 1955.
28. А. В. Киселев, ДАН, **106**, 1046, 1956.

О ВЕЛИЧИНАХ РАДИУСОВ ГИДРАТИРОВАННЫХ ИОНОВ

Н. Е. Хомутов

Изучение влияния различных факторов на величины электропров ности ионов в водных растворах, а также анализ термодинамическ свойств ионов неизбежно приводят к заключению, что ионы в раствор гидратированы и что их движение под действием электрического по происходит совместно с гидратными оболочками. Этот вывод преж всего следует из рассмотрения влияния давления и температуры на личины электропроводности ионов λ_i при бесконечном разбавлении. Вли ние температуры и давления на электропроводность ионов в разбавл ных растворах в первом приближении может быть сведено к их влиян на величину вязкости растворителя. Правильность этого утвержден вытекает из наличия следующего соотношения между эквивалентн электропроводностью ионов сорта $i(\lambda_i)$ и вязкостью воды (η_{H_2O})

$$\lambda_i = \frac{A}{\eta_{H_2O}},$$

A — постоянная для данного сорта ионов. Наличие вышеприведенн приближенной связи между электропроводностью и вязкостью мож рассматриваться как серьезный аргумент в пользу предположения, ч движение ионов в растворе в первом приближении описывается закон Стокса для движения твердых шариков в жидкости. При допущен применимости закона Стокса к движущимся ионам в электрическом по должно существовать соотношение

$$\lambda_i = \frac{K}{r_i} \qquad (1)$$

между величинами эквивалентной электропроводности и радиусов гидр тированных ионов (r_i) (K — постоянная, не зависящая от природы ионов В настоящее время соотношение (1) не может быть проверено прямы путем из-за отсутствия данных о величинах радиусов гидратированны ионов. Однако отмеченная выше связь между электропроводностью вязкостью может рассматриваться как факт, подтверждающий правил ность соотношения (1). Поэтому соотношение (1) может быть использов но для вычисления радиусов гидратированных ионов и для ориентир вочной оценки степени гидратации различных ионов при условии знани величины радиуса хотя бы одного сорта ионов. К сожалению, прямы опытные определения этих величин пока невозможны. Однако, по мнени автора, можно сделать правдоподобные заключения о размерах гидрат ционных радиусов некоторых анионов, имеющих большие значения кр сталлохимических радиусов.

В настоящее время различают два типа гидратации: прочную химич скую, или первичную, и слабую физическую, или вторичную. В ряде р бот показано, что химическая гидратация наблюдается не у всех ионо Недавно Аззам [1] пришел к выводу, что у иона J^- полностью отсутству гидратация. Число слоев воды как в первичных, так и во вторичных ги ратных оболочках неодинаково у различных ионов и не обязатель

олжно быть целым. Сроди ионов одного и того же сорта могут встреаться ионы с разным числом молекул воды слоев в гидратной оболочке. Статистически средняя гидратная оболочка ионов определенного сорта ожет поэтому содержать не целое число слоев воды. Из факта тесной вязи между электропроводностью ионов и вязкостью растворителя можно делать заключение, что вторичная (непрочная) гидратация наблюдается всех ионов. Поэтому число слоев молекул воды во вторичной физической идратационной оболочке не может быть меньше единицы.

Если сделать допущение, что ион J^- в гидратной оболочке содержит олько один слой молекул воды, и если далее полагать радиус гидратированного иона J^- равным сумме величин кристаллохимического радиуса она J и диаметра молекулы воды, т. е. равным 2,16 + 2,76 = 4,92 Å, о можно, пользуясь соотношением (1), вычислить радиусы гидратированных ионов путем использования величин их электропроводностей при бесконечном разбавлении. Рассчитанные таким путем величины радиусов некоторых гидратированных ионов (r_i) для 25 °C приведены в таблице.

Ион	$\lambda^*_{25°}$, $\Omega^{-1}\cdot см^2$	r, Å	r_i, Å	$\frac{r_i - r}{2,76}$	r'	r'_i	$\frac{r'_i - r'}{2,76}$
J^-	76,8	2,16	4,92	1,00	1,92	4,68	1,00
Br^-	78,14	1,95	4,79	1,03	1,68	4,58	1,05
Cl^-	76,35	1,81	4,71	1,05	1,53	4,70	1,14
F^-	55,4	1,33	6,80	1,82	1,05	6,48	1,97
Tl^+	74,7	1,44	5,00	1,29	1,49	4,80	1,19
K^+	73,52	1,33	5,10	1,36	1,61	4,90	1,18
NH_4^+	73,55	1,48	5,11	1,32	—	—	—
Ag^+	61,90	1,13	6,07	1,78	1,41	5,70	1,55
Na^+	50,11	0,98	7,45	2,35	1,26	7,15	2,14
Zi^+	38,69	0,78	9,70	3,24	1,06	9,30	2,96
Rb^+	77,8	1,49	4,85	1,22	1,77	4,62	1,03
Cs^+	77,2	1,65	4,90	1,21	1,93	4,66	1,00
Ba^{++}	63,63	1,43	5,90	1,62	1,71	5,64	1,43
Ca^{++}	59,50	1,06	6,30	1,90	1,34	6,04	1,70
Sr^{++}	59,46	1,27	6,31	1,83	1,55	6,05	1,63
Mg^{++}	53,06	0,78	6,98	2,24	1,65	6,87	2,10
Zn^{++}	52,8	0,83	7,15	2,30	1,11	6,80	2,05
Cu^{++}	56,6	0,79	6,65	2,13	1,07	6,32	1,91

* Величины $\lambda_{25°}$ взяты из [3].

Рассмотрение данных, приведенных в таблице, позволяет сделать ряд выводов. Величина гидратации не одинакова у катионов и анионов. У анионов Cl^- и Br^- гидратная оболочка содержит один слой молекул воды. У однозарядных катионов гидратная оболочка содержит различные количества слоев воды. Так, ионы Tl^+, K^+, NH_4^+, Ag^+ имеют от одного до двух слоев молекул воды в своих гидратных оболочках, а ионы Na^+ и Zi^+ более сильно гидратированы. Гидратные оболочки ионов Na^+ содержат два и три слоя молекул воды, а оболочки ионов Zi^+ — три и четыре слоя. У двухзарядных катионов в гидратных оболочках содержится от одного до трех слоев воды. В таблице приведены числа молекул воды, укладывающихся на расстоянии, равном толщине гидратной оболочки и вычисленные при помощи соотношения

$$\frac{r_i - r}{2,76};$$

r — кристаллохимический радиус иона. Величина 2,76 означает диаметр молекулы воды, наблюдаемый в кристаллическом состоянии. Величина K в уравнении (1) принята равной (в соответствии со сделанным предположением) 376; $K = \lambda_{J^-} r_{J^-} = 76{,}8 \cdot 4{,}92 = 376$.

Однако радиусы ионов, находящихся в водных растворах, несколько отличаются от их кристаллохимических радиусов. Предложено несколько способов вычисления радиусов водных ионов. Наиболее обоснованным является методика расчета, предложенная в работе [2].

Нам представлялось целесообразным провести расчет радиусов гидратированных ионов и чисел молекулярных слоев воды в гидратных оболочках ионов, используя радиусы водных ионов. В таблице приведены радиусы водных ионов (r'), предложенные в [2], величины радиусов гидратированных ионов (r'_i), а также числа молекулярных слоев воды в гидратных оболочках, вычисленные вышеописанным методом с применением величин r'. Полученные при помощи формулы (1) величины радиусов гидратированных ионов имеют правдоподобные значения и близкие по величине к радиусам, полученным при изучении термодинамических свойств растворов электролитов и, в частности, из данных для коэффициентов активности электролитов.

Из опытных данных для коэффициентов активности обычно находят среднее наименьшее расстояние сближения ионов (a). Величины a целесообразно сопоставлять со средними значениями величин гидратационных радиусов для электролита (r_i), представляющих полусумму радиусов катиона и аниона. Масштаб различий в значениях a и r_i иллюстрируется на примере трех солей: ZiCl, NaCl, CsJ. Для этих солей величины r_i, вычисленные по данным таблицы, соответственно равны 7,2; 6,08; 4,91 Å, а значения параметра a, найденные по методу автора [4], для этих трех солей соответственно равны 6,5; 5,1; 4,0 Å.

Как видно из приведенных данных, для трех солей величины радиусов гидратированных ионов, рассчитанные двумя способами, отличаются не очень значительно. Еще меньшие различия в значениях этих величин обнаруживаются в том случае, если для расчета радиусов гидратированных ионов используются радиусы водных ионов вместо кристаллохимических.

Из рассмотрения данных таблицы видно, что расчет радиусов, гидратированных ионов при помощи формулы (1) и с применением системы водных радиусов ионов А. Ф. Капустинского, приводит к одинаковым значениям радиусов гидратированных ионов иода и цезия. Тем самым получен дополнительный аргумент подтверждающий правильность предположения А. Ф. Капустинского о равенстве термохимических и термодинамических свойств указанных двух ионов.

Из рассмотрения данных таблицы видно также, что ионы Cs^+, Rb^+, K^+ гидратированы слабее ионов Na^+ и Zi^+, а ион Cu^{++} по степени гидратации занимает промежуточное положение между двумя вышеприведенными группами ионов.

В работе [5] было найдено различие в характере влияния этих двух групп ионов на процесс электроосаждения меди. Для объяснения этого факта авторы предполагают наличие различий в размерах гидратации этих двух групп ионов. Это предположение С. В. Горбачева и Р. М. Васенина хорошо согласуется с результатами данной работы.

ВЫВОДЫ

1. При помощи соотношения $\lambda_i r_i = K$ из данных по электропроводности вычислены радиусы гидратированных ионов и числа молекулярных слоев воды в гидратных оболочках ионов. При этом сделано допущение о наличии одного слоя молекул воды в гидратной оболочке иона J^-.

Найдено, что гидратные оболочки большинства однозарядных ионов содержат от одного до двух молекулярных слоев воды. Наиболее высокая степень гидратации наблюдается у Na^+ и Zi^+.

2. Найдено, что радиусы гидратированных ионов J^- и Cs^+ одинаковы.

Московский
химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила
10.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. A. M. Azzam, Zs. Elektrochem., 58, № 10, 889, 1954.
2. А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин, Б. М. Якушевский, Журн. физ. химии, 27, 436, 1953.
3. R. A. Robinson, R. H. Stokes, Elektrolyte Solutions, London, 1955, стр. 452.
4. Н. Е. Хомутов, Журн. физ. химии 30, 2016, 1956.
5. С. В. Горбачев, Р. М. Васенин, Журн. физ. химии, 28, 135, 1922, 1928, 2156, 7795, 1954.

ДИССОЦИАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В РАСТВОРАХ

Н. А. Измайлов

Проблема растворов является одной из центральных проблем совр менной физической химии. В явлении растворения физические и хим ческие процессы тесно переплетаются. В связи со сложностью это явления высказывается мнение, что единая теория растворов не мож быть создана [1]. Такие взгляды противоречат точке зрения Д. И. Менд леева [2] и кажутся нам неверными. Безусловно, конечной целью изуч ния растворов является создание единой теории растворов, однако пр современном уровне изучения растворов она представляется нам сегодн не как единая универсальная теория для различных по целому ряду сво особенностей групп растворов, а как определенная система взглядов н них, объединенных с единой точки зрения.

Современное изучение проблемы растворов идет по пути установлени частных закономерностей, охватывающих отдельные группы раствор и отдельные группы явлений. При этом, вследствие большой дифферен циации науки, даже близкие по природе группы растворов рассматр ваются не с единой, а с разных точек зрения. Таково, например, различи во взглядах, в приемах и методах исследования слабых и сильных элек тролитов.

В 1886 г. Аррениус [3] создал чисто физическую теорию электролити ческой диссоциации. Работами ряда ученых в 80—90-х годах была созда на стройная теория электролитической диссоциации. Однако в дальней шем было показано, что теория Аррениуса не является универсально теорией растворов электролитов, ее приложимость ограничивается тольк группой слабых электролитов, созданная на ее основе теория кислот оснований также оказалась недостаточной, наконец, теория не указы вала на механизм диссоциации электролитов.

Теория Аррениуса претерпела значительные изменения по отношени к слабым электролитам, а по отношению к сильным электролитам он вообще не смогла количественно описать их свойства.

Было сделано предположение о полной диссоциации сильных электро литов [4], которое окончательно утвердилось после установления ионно природы кристаллической решетки солей.

В связи с этим перед исследователями встали две задачи: 1) найт способ описания изменения свойств сильных электролитов с концентра цией, не прибегая к привычному понятию степени диссоциации, и 2) объя нить изменения свойств сильных электролитов с концентрацией, не при бегая к представлениям о неполной диссоциации.

Первая задача была разрешена применением метода термодинамич ских коэффициентов активности [5]; вторая — на основании предста ления о межионном взаимодействии и его влиянии на термодинамически свойства [6] и на подвижность ионов [7].

Исследования, однако, показали, что электростатическая теория даж в ее наиболее полном варианте Гронвелла, Ла-Мера и Сендведа [8] со гласуется с экспериментальными данными только в очень разбавле ных растворах.

Исследование концентрированных и особенно неводных раствор слабых и сильных электролитов показали ряд их особенностей. В 1913 г

А. И. Саханов [9] установил, что впервые наблюденная Н. А. Каблуковым [10] аномальная зависимость электропроводности от концентрации (возрастание эквивалентной электропроводности с концентрацией) является типичной зависимостью, и что «нормальная» зависимость, вытекающая как из теории Аррениуса, так и из теории Онзагера [7], является только частным случаем этой зависимости. Тогда же А. И. Саханов разработал теорию комплекснопроводящих ионов. Современная теория ассоциации ионов В. К. Семенченко [11] — Бьеррума [12] — Фуоса и Крауса [13] является дальнейшим развитием идей А. И. Саханова на основании современных представлений о сильных электролитах.

Физическая теория, объясняющая ассоциацию ионов за счет кулоновского взаимодействия, представляет шаг вперед, но, как нам кажется, не является общей теорией ассоциации ионов, так как она не учитывает индивидуального характера влияния растворителя на состояние ионов в растворах.

О таком индивидуальном характере взаимодействия свидетельствуют прежде всего данные П. Вальдена [14] по электропроводности, из которых следует, что одинаково диссоциированные в воде соли ведут себя по-разному в ряде растворителей с близкими диэлектрическими постоянными, но с различной химической природой, например в метаноле (31,5), ацетонитриле (35,8), нитрометане (36,8). Некоторые соли остаются хорошо диссоциированными во всех растворителях — это сильные соли; другие соли сильно уменьшают коэффициент электропроводности, а в некоторых случаях их диссоциация подчиняется закону действующих масс — это средние и слабые соли.

Различное влияние неводных растворителей с близкими диэлектрическими постоянными не может быть объяснено при помощи электростатической теории ассоциации ионов.

По этому поводу А. И. Бродский писал: «Следует помнить о том, что с уменьшением диэлектрической постоянной среды растет кулоновская сила взаимодействия ионов, а это, в свою очередь, вызывает склонность к комплексообразованию, сольватации и к другим осложнениям, которые все не могут быть учтены без «химической» точки зрения на растворы» [15].

ПРИЛОЖИМОСТЬ ЗАКОНА ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС К РАСТВОРАМ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Исследования по экспериментальному определению ассоциации ионов Фуоса и Крауса с сотрудниками и наши подсчеты на основании данных по электропроводности Вальдена, показывают, что ко многим типичным сильным в воде электролитам (солям) в неводных разбавленных растворах применим закон действующих масс. Таким образом одно и то же вещество в зависимости от растворителя может быть отнесено к классу сильных или слабых электролитов. Следовательно, наряду с возможностью перехода псевдоэлектролитов (кислот, например, HCl) в сильные электролиты, возможен и переход истинных электролитов (солей) в слабые электролиты.

Это сближает свойства слабых и сильных электролитов и говорит о том, что их следует рассматривать с единой точки зрения. Полная диссоциация электролитов в водных растворах является только частным, предельным случаем диссоциации электролитов с высоким значением константы диссоциации. При этом нужно сказать, что и в водных растворах можно найти соли, диссоциация которых подчиняется закону действующих масс, хотя кристаллы их состоят из ионов. К таким солям относится, например, $AgNO_3$ по данным [16].

С другой стороны, экспериментальные коэффициенты активности таких солей в водных растворах не проходят через минимум. Это обстоятельство, как было показано нами в ряде работ, также является следствием ассоциации ионов или неполной диссоциации.

Таким образом, исследования показали применимость закона де ствующих масс к диссоциации (ассоциации) сильных электролито В связи с этим ставится вопрос о том, необходимо ли деление электрол тов на сильные и слабые? Не следует ли добиваться сближения метод исследования и теорий сильных и слабых электролитов. Попытке св зать взгляды на сильные и слабые электролиты и посвящена эта работ

Рассмотрим диссоциацию слабых электролитов кислот и основан в растворах.

В предыдущих работах [17] нами было показано, что диссоциаци кислот на ионы в растворах зависит от ряда сопряженных равновеси которые можно представить следующей схемой: кислота НА реагиру с растворителем М по реакции

$$\mathrm{HA} + n\mathrm{M} \rightleftarrows \mathrm{HAM}_n. \quad (1)$$

Соединение HAM_n в результате дальнейшей сольватации диссоцииру с образованием сольватированных ионов:

$$\mathrm{HAM}_n + m\mathrm{M} \rightleftarrows \mathrm{MH}^+_{\text{сол}} + \mathrm{A}^-_{\text{сол}}. \quad (2)$$

Образовавшиеся ионы в растворителях с низкой диэлектрической п стоянной взаимодействуют между собой с образованием ионных па

$$\mathrm{MH}^+_{\text{сол}} + \mathrm{A}^-_{\text{сол}} \rightleftarrows \mathrm{MH}^+_{\text{сол}}\mathrm{A}^-_{\text{сол}}. \quad (3)$$

Соотношение между концентрациями (активностями) продуктов эти реакций НА, HAM_n, $\mathrm{MH}^+_{\text{сол}}$, $\mathrm{A}^-_{\text{сол}}$ и $\mathrm{MH}^+_{\text{сол}}\,\mathrm{A}^-_{\text{сол}}$ зависит от свойств ве ществ НА и М, т. е. от свойств кислоты и растворителя, а также о их концентраций.

Процессы диссоциации кислот во многих случаях сопровождаются и менением степени ассоциации кислоты и растворителя, т. е. сопровож даются реакциями:

$$(\mathrm{HA})_s \rightleftarrows s\mathrm{HA}, \quad (4)$$

$$\mathrm{M}_t \rightleftarrows \mathrm{M}_{t-1} + \mathrm{M}. \quad (5)$$

Константы равновесия приведенных выше реакций выразятся так константа реакции (1) — константа нестойкости

$$K^*_{\text{нест}} = \frac{a^*_{\mathrm{HA}}}{a^*_{\mathrm{HAM}_n}}. \quad (6)$$

Индекс * у a показывает, что активности отнесены к бесконечно раз бавленному раствору молекул НА в растворителе М; величина a_{M} — число молей растворителя — внесена в константу как величина в раз веденном растворе постоянная. Константа второго равновесия, также при нимая во внимание постоянство величины a_{M}, выразится следующим уравнением:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{a^*_{\mathrm{MH}^+_{\text{сол}}}\, a^*_{\mathrm{A}^-_{\text{сол}}}}{a^*_{\mathrm{HAM}_n}} \quad (7)$$

и, наконец, константа третьего равновесия запишется

$$K_{\text{асс}} = \frac{a^*_{\mathrm{MH}^+_{\text{сол}}}\, a^*_{\mathrm{A}^-_{\text{сол}}}}{a^*_{\mathrm{MH}^+_{\text{сол}}\mathrm{A}^-_{\text{сол}}}}. \quad (8)$$

Константа диссоциации кислоты, определенная обычными методами, представляет отношение:

$$K_{\text{об}} = \frac{a^*_{\text{МН}^-_{\text{сол}}}\, a^*_{\text{А}^-_{\text{сол}}}}{a^*_{\text{недисс. вещ}}}. \qquad (9)$$

в котором величина a^* недиссоциированного вещества определяется суммой из активности свободных молекул кислоты, активности продукта присоединения и активности ионных пар, т. е.

$$a^*_{\text{недисс. вещ}} = a^*_{\text{НА}} + a^*_{\text{НАМ}_n} + a^*_{\text{МН}^+_{\text{сол}}\,\text{А}^-_{\text{сол}}}.$$

Такое суммирование основано на том, что в разведенных растворах, к которым относятся термодинамические константы, $a^* = c$ и $\gamma^* = 1$.

Выразив в уравнении (9) активности $a^*_{\text{НА}}$, $a^*_{\text{НАМ}}$ и $a^*_{\text{МН}^+_{\text{сол}}\,\text{А}^-_{\text{сол}}}$ через активность сольватированных ионов при помощи уравнений (6), (7) и (8), получим

$$K_{\text{об}}^{-1} = K_{\text{дисс}}^{-1}(1 + K^*_{\text{нест}}) + K_{\text{асс}}. \qquad (10)$$

Обычно ошибочно принимают, что кислота становится сильной, когда $K_{\text{об}}^{-1} = 1$ ($\text{pK} = -\lg K = -0$). В действительности кислота, как и всякий другой электролит, становится сильной, когда $K_{\text{об}}^{-1} = 0$, а $K_{\text{об}} = \infty$, т. е. когда в растворе отсутствуют молекулы ($K_{\text{дисс}}^{-1} = \infty$) и ионные ассоциаты ($K_{\text{асс}} = 0$).

Как было показано нами [18], такая же схема пригодна и для рассмотрения процесса диссоциации оснований. Первичной стадией является образование продукта присоединения между основанием и растворителем

$$\text{В} + n\text{М} \rightleftarrows \text{ВМ}_n. \qquad (11)$$

Под влиянием дальнейшей сольватации этот продукт присоединения диссоциирует на ионы

$$\text{ВМ}_n + m\text{М} \rightleftarrows \text{ВН}^+_{\text{сол}} + (\text{М} - \text{Н})^-_{\text{сол}}. \qquad (12)$$

В средах с низкими диэлектрическими постоянными из этих ионов образуются ионные молекулы

$$\text{ВН}^+_{\text{сол}} + (\text{М} - \text{Н})^-_{\text{сол}} \rightleftarrows \text{ВН}^+_{\text{сол}}(\text{М} - \text{Н})^-_{\text{сол}}. \qquad (13)$$

Обычная константа может быть выражена через константы указанных выше равновесий, подобно тому, как это было сделано для кислот

$$K_{\text{об}}^{-1} = K_{\text{дисс}}^{-1}(1 + K^*_{\text{нест}}) + K_{\text{асс}}. \qquad (14)$$

Схема процесса диссоциации и уравнение, связывающее константы отдельных равновесий с обычной константой диссоциации кислот и оснований, были нами опубликованы полностью в 1953 г. [17, 18], а схема, учитывающая образование продуктов присоединения, и доказательства их образования были нами опубликованы еще в 1949—1950 гг. [19].

Значительно позже опубликования нашей схемы отдельные ее элементы были без ссылок на наши работы приняты рядом иностранных исследователей. Как показывает недавний исчерпывающий обзор А. И. Шатенштейна [20], эта схема становится теперь общепринятой.

В 1953 г. Берг и Петтерсон [21], исследуя проводимость в поле высокого напряжения растворов аммиака и углекислого газа, установили два равновесия: образование продукта присоединения и его диссоциацию на ионы; и пришли к заключению, что обычная константа

диссоциации определяется выражением $K_{об} = K^*_{дисс}/(1 + K^*_{нес}$ Смит и Эллиот [22] приняли, что диссоциация кислот и оснований в л дяной уксусной кислоте происходит с образованием продуктов присоед нения. Корей [23], исследуя диссоциацию слабых кислот в пиридин пришел к выводу об образовании ионных ассоциатов в растворах.

Наконец, в конце 1954 г. Садык и Фуос [24] опубликовали ряд раб по исследованию ассоциации ионов сильного электролита (тетрабути аммоний нитрата) в смесях полярных растворителей с неполярным

В результате этих работ они пришли к заключению, что ассоциац ионов происходит по схеме:

$$A^+ + B^-(S) \rightleftarrows ASB, \quad (1$$

$$ASB \rightleftarrows AB + S, \quad (2$$

разработанной нами для слабых электролитов. Считая, что не проводящ ток часть электролита определяется концентрацией веществ (AB) и (ABS и вводя константу нестойкости, деленную на молярность растворите $K_s = K^*_{нест}$, они приходят к заключению, что обычные константы ди социации $K_{об} = K_{дисс}/(1 + K^*_{нест})$, т. е. к выражению, вполне аналоги ному выведенному нами ранее. Недавно Штерн и Мортель [25] нашл что константы ассоциации пикратов четвертичных аммониевых основан в галоидозамещенных углеводородах увеличиваются с температурой, установили, что теплота ассоциации ионов отрицательная, порядка 2-3 *ккал/моль*. Это также говорит о том, что процесс ассоциации ионов пр исходит с их частичной десольватацией, так как теплота взаимодействи двух противоположно заряженных частиц всегда положительна.

Это показывает, что характер зависимости диссоциации всех видо электролитов в растворах один и тот же, и это сближает поведение сил ных и слабых электролитов в растворах.

Приложимость закона действующих масс к сильным электролита установлена в настоящее время по отношению к многочисленным соля во многих растворителях.

При помощи специального метода последовательных приближений учитывающего коэффициенты активности ионов, Фуос с сотрудникам и Краус с сотрудниками рассчитали [26] на основании данных об электр проводности константы диссоциации (ассоциации) ряда солей четвертич ных аммониевых оснований в метаноле [27], ацетоне [28], нитробензо ле [29], пиридине [30], дихлорэтане [31], хлористом этилидене [32] в ряде других растворителей.

На основании данных Вальдена с сотрудниками [14] и Хартли с сотруд никами [33], мы в работах совместных с Е. И. Вайлем и другими [34 установили применимость закона действующих масс к растворам мине ральных солей и солей, одно-, двух-, трех- и четырехзамещенных аммоние вых оснований в метаноле, этаноле, ацетоне, метилэтилкетоне, нитро метане, ацетонитриле, пиридине и анилине.

Приложимость закона действующих масс установлена также по отно шению к солям органических и минеральных кислот в уксусной кислот и в ряде других растворителей [35].

Нам кажется, что дело не только в формальной аналогии, но и в су ществе вопроса. В свое время выделение класса сильных электролито было произведено вследствие неприложимости к их диссоциации в водны растворах закона действующих масс и установления для большинств из них ионной кристаллической решетки.

Однако образование этими веществами ионной кристаллической ре шетки в твердом состоянии еще не исключает, как известно, возможност образования ими молекул с ионными связями в парообразном состоянии

В растворах образование ионных молекул осложняется взаимодей ствием их с молекулами растворителя. В большинстве случаев образо

анные ионные молекулы состоят не только из ионов, но и из молекул растворителя.

Процессу образования ионных двойников предшествует процесс частичной десольватации ионов. Кулоновское взаимодействие между ионами дополняется и некулоновским взаимодействием.

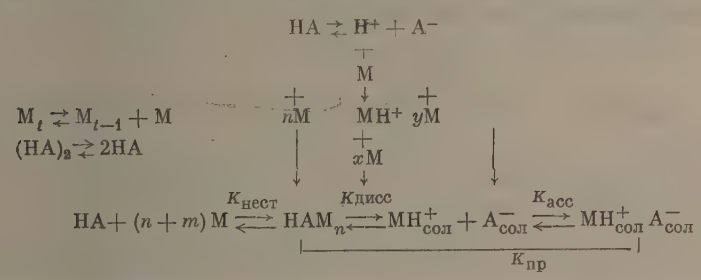
Неприложимость закона действующих масс по отношению к большинству солей в водных растворах является результатом очень большого значения величины констант их диссоциации, благодаря этому ионные молекулы возникают при больших концентрациях электролитов, которые усложняют применение закона действующих масс явлением электролитического взаимодействия между ионами в смысле теории Дебая и явлением гидратации ионов, степень которой изменяется с увеличением концентрации соли.

Полный учет этих явлений, вероятно, покажет в дальнейшем, что закон действующих масс приложим и по отношению к «сильным» электролитам в водных растворах, подобно тому, как это показано по отношению к неводным растворам. Это позволит рассматривать сильные и слабые электролиты с единой точки зрения. Из этого, однако, не следует, что закономерности, установленные для поведения полностью диссоциированных электролитов, потеряли свое значение.

Для решения этого вопроса рассмотрим с теоретической и экспериментальной стороны, как зависят свойства сильных и слабых электролитов от свойств растворителя и от концентрации раствора. Рассмотрим, возможно ли к сильным электролитам приложить закономерности, установленные теоретически и экспериментально по отношению к слабым электролитам.

ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ РАСТВОРИТЕЛЯ

Вывод количественной зависимости силы кислот от свойств растворителя был нами сделан на основе схемы



Количественный учет влияния растворителя основан на рассмотрении работы цикла, состоящего из следующих процессов: переноса продукта присоединения HAM_n из раствора в вакуум и его диссоциация на кислоту HA и растворитель M; диссоциация кислоты HA на ионы $H^+ + A^-$; взаимодействия ионов с молекулами растворителя и их переноса в раствор.

Сумма всех перечисленных выше процессов приводит для кислот и оснований к следующим уравнениям [36]:

для кислот

$$K_{об}^{-1} = \frac{K_{aм}\,(1 + K^*_{нест})}{K_a \Delta K_a a^*_м} \exp\left\{\sum \frac{e^2}{2kTr_i}\left(\frac{1}{D} - 1\right) + \frac{\Sigma A_{сол}}{kT}\right\} + K_{асс}; \quad (17)$$

для оснований

$$K_{об}^{-1} = \frac{K_{bм}\,(1 + K^*_{нест})}{K_b \Delta K_b a_м} \exp\left\{\sum \frac{e^2}{2kTr_i}\left(\frac{1}{D} - 1\right) + \frac{\Sigma A_{сол}}{kT}\right\} + K_{асс}\,. \quad (18)$$

В этих уравнениях K_a — константа собственной кислотности кислот K_b — константа собственной основности, $K_{aм}$ и $K_{bм}$ — константы кисло ности и основности растворителя, ΔK_a и ΔK_b — изменение собственн кислотности и собственной основности молекул под влиянием образов ния продуктов присоединения, $A_{сол}$ — энергия сольватации ионов д польными молекулами растворителя, D — диэлектрическая постоянна r_i — радиус ионов *.

Если допустить возможность процесса превращения продукта пр соединения в ионный ассоциат

$$HAM_n + yM \rightleftarrows MH^+_{сол}\,A^-_{сол}\,, \qquad (1$$

общая схема диссоциации кислот запишется

$$HA \overset{K^*_{нест}}{\rightleftarrows} HAM_n \overset{K_{пр}}{\rightleftarrows} MH^+_{сол}A^-_{сол} \overset{K^{-1}_{асс}}{\rightleftarrows} MH^+_{сол} + A^-_{сол}\,. \qquad (2$$

$$\underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad}_{K_{дисс}}$$

Принимая постоянство активности растворителя, константа процес превращения $K_{пр}$ выразится так:

$$K_{пр} = \frac{a^*_{MH^+_{сол}\,A^-_{сол}}}{a^*_{HAM_n}}\,. \qquad (2$$

Эта константа связана с константой диссоциации продукта присоедин ния $K_{дисс}$ и константой ассоциации $K_{асс}$ выражением $K_{дисс} = K^{-1}_{асс} \cdot K$ или $K^{-1}_{асс} = K_{дисс} \cdot K^{-1}_{пр}$.

Следует заметить, что величину $K_{асс}$ можно выразить через вел чины $K_{пр}$ и $K_{дисс}$ и в тех случаях, когда такое превращение происх дит только через свободные ионы.

Заменив в выведенном уравнении (10)

$$K^{-1}_{об} = K^{-1}_{дисс}\,(1 + K^*_{нест}) + K_{асс}$$

величину $K_{асс}$, при помощи выражения $K_{асс} = K^{-1}_{дисс}\,K_{пр}$ получим

$$K^{-1}_{об} = K^{-1}_{дисс}\,(1 + K^*_{нест} + K_{пр}) \qquad (2$$

или

$$K_{об} = \frac{K_{дисс}}{1 + K^*_{нест} + K_{пр}}\,.$$

Если $K^*_{нест} \ll 1$ и $K_{пр} \ll 1$, т. е. когда все вещество превращен в продукт присоединения неионного характера, $K_{об} = K_{дисс}$.

---

* Уравнения (17) и (18) выведены при условии стандартизации всех величи к вакууму как к стандартному состоянию. При этом константы K_a, $K_{aм}$, $K_{bм}$ отн сены к их состоянию в вакууме. При стандартизации по отношению к среде с бе конечно большой диэлектрической постоянной, как это было сделано в предыдущи работах [17], уравнение (18) принимает вид:

$$K^{-1}_{об} = \frac{K_{aм}\,(1 + K^*_{нест})}{K_a\,\Delta K_a\,a^*_м}\,\exp\left\{\sum \frac{e^2}{2kTr_i} + \frac{\Sigma A_{сол}}{kT}\right\} + K_{асс}.$$

В этом уравнении K_a и $K_{aм}$ отнесены к среде с диэлектрической постоянной, равно бесконечности, а выражение для энергии ионов отличается на различие в энерги ионов в стандартных состояниях ($e^{-e^2/2kTr}$). На конечных уравнениях, характер зующих изменение силы кислот при переходе от растворителя к растворителю, ра личия в стандартизации не сказываются.

Последнее выведенное нами уравнение вполне универсально и приложимо к диссоциации любых электролитов в растворах как слабых, так и сильных, так как положенная в основу схема и выведенное уравнение не зависят от природы сил, образующих непроводящие ток продукты взаимодействия в растворах.

Если в ранее выведенных уравнениях для зависимости силы кислот и оснований от свойств растворителей константу ассоциации выразить через константы диссоциации и превращения, получим уравнения для кислот

$$K_{\text{об}} = \frac{K_a \Delta K_a a_{\text{м}}}{K_{a\text{м}}(1 + K^*_{\text{нест}} + K_{\text{пр}})} \exp\left\{-\sum \frac{e^2}{2kTr_i}\left(\frac{1}{D} - 1\right) - \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{kT}\right\}, \quad (24)$$

для оснований

$$K_{\text{об}} = \frac{K_b \Delta K_b a_{\text{м}}}{K_{b\text{м}}(1 + K^*_{\text{нест}} + K_{\text{пр}})} \exp\left\{-\sum \frac{e^2}{2kTr_i}\left(\frac{1}{D} - 1\right) - \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{kT}\right\}. \quad (25)$$

Эти уравнения значительно более универсальны, чем ранее выведенные.

Приложим подобную же схему к рассмотрению зависимости диссоциации сильных электролитов от свойств растворителей и выведем соответствующее уравнение

$$\begin{array}{ccccc} \text{KA} & \overset{K_{\text{д}}}{\rightleftarrows} & \text{K}^+ & + & \text{A}^- \\ + & & + & & + \\ n\text{M} & & x\text{M} & & y\text{M} \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \end{array}$$

$$\text{KA} + (n+m)\,\text{M} \underset{}{\overset{K_{\text{нест}}}{\rightleftarrows}} \underbrace{\text{KAM}_n + m\text{M} \overset{K_{\text{дисс}}}{\rightleftarrows} \text{K}^+_{\text{сол}} + \text{A}^-_{\text{сол}} \overset{K^{-1}_{\text{асс}}}{\rightleftarrows} \text{K}^+_{\text{сол}}\,\text{A}^-_{\text{сол}}}_{K_{\text{пр}}}$$

Константа диссоциации сольватированного ионного двойника

$$K_{\text{дисс}} = \frac{a^*_{\text{K}^+_{\text{сол}}}\, a^*_{\text{A}^-_{\text{сол}}}}{a^*_{\text{K}^+_{\text{сол}}\,\text{A}^-_{\text{сол}}}} \quad (26)$$

определится алгебраической суммой работ: десольватации ионного двойника, сольватации катиона и аниона и диссоциации молекул электролита на ионы в вакууме. Константа последнего процесса $K_{\text{д}} = \frac{a_{\text{K}^+}\, a_{\text{A}^-}}{a_{\text{KA}}}$ определяется работой процесса диссоциации электролита KA ($A_{\text{дисс}} = kT \ln K_{\text{д}}$) в вакууме. Она равна сумме энергии кристаллической решетки и энергии сублимации $A_{\text{дисс}} = -(U + A_s)$, как это следует из цикла

$$\begin{array}{ccccc} & & \text{KA} \overset{A_{\text{дисс}}}{\rightleftarrows} & \text{K}^+ + & \text{A}^- \\ A_s & \searrow\nwarrow & (\text{K}^+\ \text{A}^-) & \nearrow\swarrow & U_{\text{крис}} \end{array}$$

Заменяя активности a через произведения из активностей, отнесенных к бесконечно разбавленному раствору в данном растворителе, на единые коэффициенты активности, отнесенные к состоянию ионов в вакууме как к стандартному состоянию, получим

$$K_{\text{дисс}} = K_{\text{д}} \frac{\gamma'_{0\text{K}^+_{\text{сол}}\text{A}^-_{\text{сол}}}}{\gamma'_{0\text{K}^+_{\text{сол}}}\, \gamma'_{0\text{A}^-_{\text{сол}}}} \quad (27)$$

на основании представлений Бернала, Фаулера и Мищенко [37] энергии сольватации ионов мы получили для $\lg \gamma'_0$ ионов выражение

$$2\lg \gamma'_{0\pm} = \sum \frac{e^2z^2}{2{,}3kTr_i}\left(\frac{1}{D} - 1\right) + \frac{\Sigma A_{сол}}{2{,}3kT}.$$

В этом выражении $A_{сол}$ характеризует энергию взаимодействия ио с дипольными молекулами растворителя. Коэффициенты активности и ных молекул определяются работой их переноса из данной среды в куум $\lg \gamma'_{0\,мол} = \frac{A_{сол\,мол}}{2{,}3kT}$ и показывают изменение величины $K_д$ под влиян растворителя.

Логарифмируя уравнение для $K_{дисс}$ и подставляя соответствуюг выражения для $\lg \gamma_0$, получим

$$\lg K_{дисс} = \lg K_д + \Delta \lg K_д - \sum \frac{e^2z^2}{2.2{,}3kTr_i}\left(\frac{1}{D} - 1\right) - \frac{\Sigma A_{сол}}{2{,}3kT},$$

или потенцируя, получим

$$K_{дисс} = K_д \cdot \Delta K_д \exp\left\{-\sum \frac{e^2z^2}{2kTr_i}\left(\frac{1}{D} - 1\right) - \frac{\Sigma A_{сол}}{2{,}3kT}\right\}.$$

Подставляя полученные выражения в уравнение (23)

$$K_{об} = \frac{K_{дисс}}{1 + K^*_{нест+пр}},$$

характеризующее превращение ионов в сольватированные и несольва рованные ассоциаты, получим окончательно

$$K_{об} = \frac{K_д \Delta K_д}{1 + K^*_{нест+пр}} \exp\left\{-\sum \frac{e^2z^2}{2kTr_i}\left(\frac{1}{D} - 1\right) - \frac{\Sigma A_{сол}}{kT}\right\}.$$

Это выражение показывает, что способность сильного электролита к социации (малая величина $K_{об}$) возрастает с уменьшением $K_д$, т. с возрастанием энергии кристаллической решетки, с увеличени $K^*_{нест}$, т. е. с уменьшением степени превращения несольватирован ионных двойников в сольваты, с уменьшением диэлектрической посто ной и с уменьшением энергии сольватации ионов $A_{сол}$ (выделенная А подставляется в уравнение со знаком минус).

Полученное уравнение аналогично уравнениям (24) и (25) для си кислот и оснований. Из их сравнения следует, что если растворен кислота превращена в продукт присоединения ионного характ $K_{пр} \gg 1$, уравнение превратится в уравнение для солей, так 1 $1 + (1 / K_{пр}) + (K^*_{нест} / K_{пр}) \approx 1$, а $(K_a / K_{ам} K_{пр}) = K_д$ и представляет к станту диссоциации образованного полярного продукта присоедине в вакууме, соответственно $\Delta K_д = \Delta K_a$. Из этих уравнений вытека что причины, определяющие степень диссоциации электролитов, т. силу солей, кислот и оснований, одни и те же.

Мы хотим особо подчеркнуть, что выведенное уравнение для сол и введение $K_{пр}$ позволяет рассматривать влияние растворителей на си кислот и оснований с высокой диэлектрической постоянной, в отсутст ассоциации ионов, и с низкой диэлектрической постоянной, когда ас циация значительная, с единой точки зрения.

Выразим при помощи выведенных уравнений силу электролитов в личинах pK. Получим

для кислот

$$pK_{\text{м}} = -\lg K_a - \lg \Delta K_a + \lg K_{a\text{м}} - \lg a_{\text{м}} + \lg (1 + K^*_{\text{нест}} + K_{\text{пр}}) + \\ + \sum \frac{e^2 z^2}{4{,}6kTr_i}\left(\frac{1}{D} - 1\right) + \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{2{,}3kT}; \qquad (32)$$

для оснований

$$pK_{\text{м}} = -\lg K_b - \lg \Delta K_b + \lg K_{b\text{м}} - \lg a^*_{\text{м}} + \lg (1 + K^*_{\text{нест}} + K_{\text{пр}}) + \\ + \sum \frac{e^2 z^2}{4{,}6kTr_i}\left(\frac{1}{D} - 1\right) + \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{2{,}3kT}; \qquad (33)$$

для солей

$$pK_{\text{м}} = -\lg K_{\text{д}} - \lg \Delta K_{\text{д}} + \lg (1 + K^*_{\text{нест}} + K_{\text{пр}}) + \\ + \sum \frac{e^2 z^2}{4{,}6kTr_i}\left(\frac{1}{D} - 1\right) + \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{2{,}3kT}. \qquad (34)$$

Как видно, все эти уравнения вполне аналогичны. На основании этих авнений могут быть выведены уравнения, характеризующие изменение лы электролитов при переходе от растворителя к растворителю в сле-ющей форме:

для кислот

$$\Delta pK + \text{pK}_{\text{м}_1} - pK_{\text{м}_2} = \overbrace{\lg K_{a\text{м}_1} - \lg K_{a\text{м}_2}}^{\lg K_r} - \lg \frac{a^*_{\text{м}_1}}{a^*_{\text{м}_2}} + \\ + \sum \frac{e^2}{4{,}6kTr_i}\left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2}\right) + \\ + \frac{\Delta\Sigma A_{\text{сол}}}{2{,}3kT} - \lg \frac{\Delta K_{a\text{м}_1}}{\Delta K_{a\text{м}_2}} + \lg \frac{(1 + K^*_{\text{нест}} + K_{\text{пр}})_{\text{м}_1}}{(1 + K^*_{\text{нест}} + K_{\text{пр}})_{\text{м}_2}}, \qquad (35)$$

котором K_r — константа реакции $\text{M}_1\text{H}^+ + \text{M}_2 \rightleftarrows \text{M}_2\text{H}^+ + \text{M}_1$;

для оснований

$$\Delta pK = pK_{\text{м}_1} - pK_{\text{м}_2} = \overbrace{\lg K_{b\text{м}_1} - \lg K_{b\text{м}_2}}^{\lg K'_r} - \lg \frac{a^*_{\text{м}_1}}{a^*_{\text{м}_2}} + \\ + \sum \frac{e^2}{4{,}6kTr_i}\left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2}\right) + \\ + \frac{\Delta\Sigma A_{\text{сол}}}{2{,}3kT} - \lg \frac{\Delta K_{b\text{м}_1}}{\Delta K_{b\text{м}_2}} + \lg \frac{(1 + K^*_{\text{нест}} + K_{\text{пр}})_{\text{м}_1}}{(1 + K^*_{\text{нест}} + K_{\text{пр}})_{\text{м}_2}}, \qquad (36)$$

— константа реакции

$$\text{M}_1 + (\text{M}_2 - \text{H})^- \rightleftarrows (\text{M}_1 - \text{H})^- + \text{M}_2$$

для солей

$$\Delta pK = pK_{\text{м}_1} - pK_{\text{м}_2} = \sum \frac{e^2 z^2}{4{,}6kTr_i}\left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2}\right) + \frac{\Delta\Sigma A_{\text{сол}}}{2{,}3kT} - \\ - \lg \frac{\Delta K_{\text{дм}_1}}{\Delta K_{\text{дм}_2}} + \lg \frac{(1 + K^*_{\text{нест}} + K_{\text{пр}})_{\text{м}_1}}{(1 + K^*_{\text{нест}} + K_{\text{пр}})_{\text{м}_2}} \qquad (37)$$

Сопоставление этих уравнений показывает, что они близки друг к угу, однако уравнения для кислот и оснований сложнее, чем уравне-

ние для солей, так как включают члены, характеризующие превраще кислоты или основания в те вещества, которые действительно диссо ируют в растворах, и связанные со специфической функцией кисло оснований — с реакцией мена протонов.

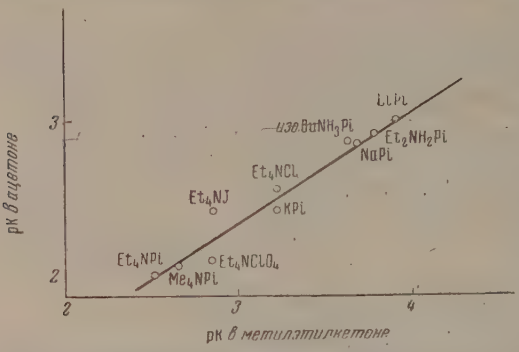


Рис. 1. Зависимость между величинами $pK = -\lg K$ солей в ацетоне и метилэтилкетоне

Из выведенного ура ния для солей можно лать ряд важных выводо влиянии растворителей на силу, подобно тому ка свое время такие выводы ли сделаны нами по отно нию к кислотам и осно ниям.

Можно ожидать, что с солей одной природы, нап мер галоидных солей щел ных металлов или солей тразамещенных аммоние оснований и различных к лот, будет изменять свою силу при переходе одного растворителя другому на постоянную величину. Действительно, для солей одной п роды, величина

$$\sum \frac{e^2 z^2}{4{,}6kTr_i}\left(\frac{1}{D_1}-\frac{1}{D_2}\right)$$

остается величиной постоянной, либо лишь незначительно изменяе в связи с различием в r_i. Мало различается и величина изменен энергии сольватации $\Delta \Sigma A_{\text{сол}}$. В этом случае можно также ожидать стоянного изменения энергии взаимодействия ионных молекул с различными растворителями, а в связи с этим изменения их полярности ($\Delta K_{\text{д}}$). Отсюда следует, что величина $\Delta pK = pK_{\text{м}_1} - pK_{\text{м}_2} = \text{const}$. В этом случае зависимость величин pK в одном растворителе от величины pK в другом должна быть линейной функцией с углом наклона в 45° С.

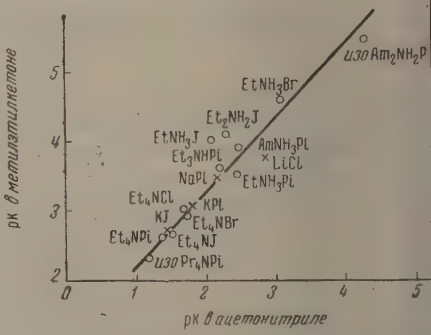


Рис. 2. Зависимость между величина $pK = -\lg K$ солей в метилэтилкет и ацетонитриле

Действительно, такая зависимость имеет место между величинами pK солей в ацетоне и метилэтилкетоне (рис. 1) между метилэтилкетоном и ацетонитрилом (рис. 2). В этих случаях величины pK всех солей располагаются по одной прямой. Однако в большинстве случаев на одной п мой располагаются только соли одной природной группы. Это имеет ме для зависимости между величинами pK в пиридине и метилэтилкет (рис. 3). Такая же картина наблюдается между pK в ацетоне и нитроб золе (рис. 4). В этом случае соли тетразамещенных аммониевых основан и соли щелочных металлов располагаются на разных прямых. Для ацет и дихлорэтана на одной прямой располагаются только пикраты, соли хл ной и азотной кислот располагаются на другой прямой (рис. 4). При э следует отметить, что наклон прямых при переходе к растворител с низкой диэлектрической постоянной, а для минеральных солей и с

окой диэлектрической постоянной значительно больше единицы. Это оворит о том, что дифференцирующее действие в этом случае наблюдается в пределах одной природной группы солей. Особенно резко изменение илы солей одной природной группы наблюдается при переходе от типичных нивелирующих растворителей (метанол) к дифференцирующим (ацетон, нитробензол, дихлорэтан), когда практически одинаковые по своей иле соли в метаноле отличаются в указанных растворителях на несколько порядков (рис. 5).

Различное влияние растворителей на соли различных природных групп, приводящее к тому, что они на рис. 5 располагаются на разных прямых, представляет дифференцирование вследствие различного химического взаимодействия электролитов с растворителями. Изменение илы солей в пределах одной природной группы, выражающееся в большом угле наклона прямых, представляет дифференцирующее действие растворителей под влиянием изменения физических свойств растворителя. Оно является следствием большого различия в члене

$$\sum \frac{e^2 z^2}{4,6kTr_i}\left(\frac{1}{D_1}-\frac{1}{D_2}\right)$$

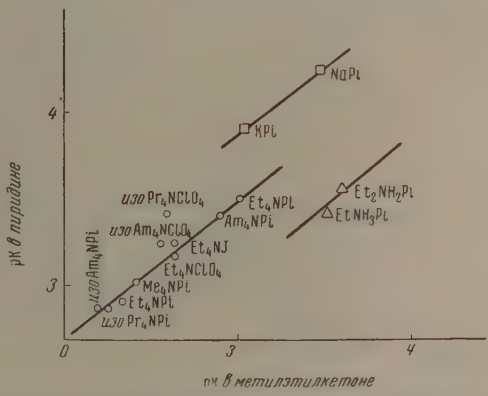


Рис. 3. Зависимость между величинами $pK = -\lg K$ солей в пиридине и метилэтилкетоне

при переходе к растворителям с низкой диэлектрической постоянной для веществ с различными радиусами ионов r_i. Наблюдаемая зависимость полне идентична соответствующей зависимости между величинами pK кислот в различных растворителях, например в воде и метаноле, в воде и ацетоне.

Из теории влияния растворителей на силу кислот известно, что величина отрицательного логарифма относительной силы двух кислот одной природы

$$\left(pK_{\text{отн}} = -\lg K_{\text{отн}} = -\lg \frac{K_x}{K_0}\right)$$

линейно зависит от диэлектрической постоянной. Линейно зависит и величина pK в тех случаях, когда основность растворителя не изменяется с диэлектрической постоянной (смеси спирта с водой).

Из рассмотрения выведенного выше уравнения для pK солей можно ожидать такую же зависимость и для солей.

Действительно, в выражении (34)

$$pK_{\text{м}} = -\lg K_{\text{д}} - \lg \Delta K_{\text{д}} + \sum \frac{e^2 z^2}{4,6kTr_i}\left(\frac{1}{D_{\text{м}}}-1\right) + \frac{\Sigma A_{\text{сол}}}{2,3kT}$$

сумма двух последних членов в уравнении представляет $\lg \gamma_0'$, для которых можно ожидать на основании измерения э. д. с. линейной зависимости от $1/D$ [$\Sigma A_{\text{сол}} = f(1/D)$], а сумма первых трех членов в растворителях одной природы является величиной постоянной. В связи с этим уравнение примет вид $pK \approx \text{const} + A/D$. На основании констант солей, подсчитанных нами по данным Вальдена, и констант, измеренных Фуосом и Краусом с сотрудниками, мы построили такую зависимость для ряда солей тетрозамещенных аммониевых оснований (рис. 6), которая показывает, что pK Et_4NCl, Et_4NJ в ряду дифференцирующих растворителей линейно

зависит от $1/D \cdot pK$ в метаноле, как в нивелирующем растворителе отклоня-ся от этой зависимости. Такой же характер имеет зависимость для пик-тов четвертичных аммониевых оснований (рис. 6). Зависимость pK сол-щелочных металлов KJ и KP_i в ряду дифференцирующих растворител-также линейно зависит от $1/D$. Точки д-pK, KBr и NaCl в нивелирующих раст-рителях располагаются на прямых-другим углом наклона (рис. 7). Зави-мость величины pK солей неполностью-мещенных аммониевых оснований от 1-так же, как и для кислот, уже не линей-

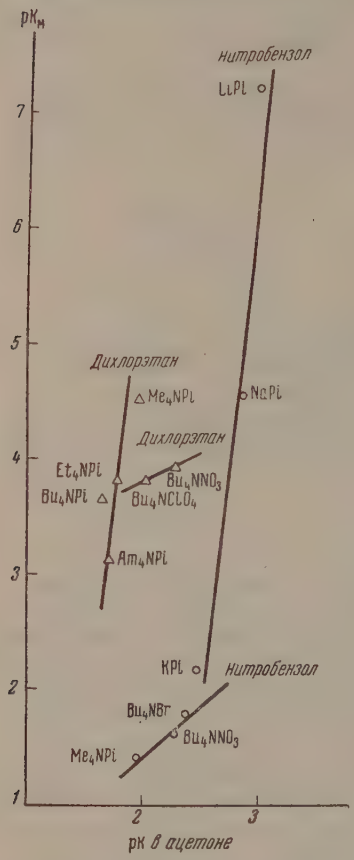


Рис. 4. Зависимость между величинами $pK = -\lg K$ солей в нитробензоле и ацетоне, дихлорэтане и ацетоне

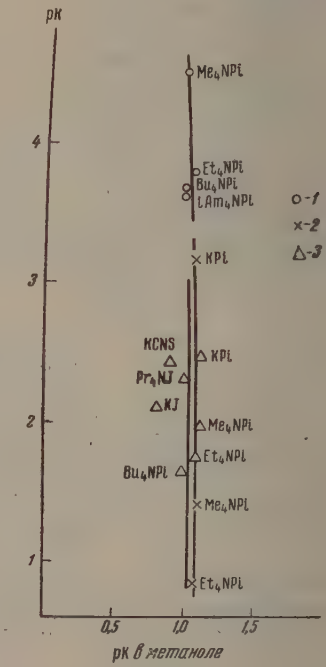


Рис. 5. Зависимость между величинами $pK = -\lg K$ солей в *1* — дихлорэтане и метаноле, *2* — нитробензоле и метаноле, *3* — ацетоне и метаноле

(рис. 6). Относительная сила солей $pK_{\text{отн}} = -\lg K_{\text{отн}} = -\lg \frac{K_x}{K_0}$ для пикрат-не только линейна, но и мало изменяется с диэлектрической постоянно-(рис. 8). Это говорит о том, что в уравнении для

$$pK_{\text{отн}} = \lg \frac{K_{\text{до}}}{K_{\text{дх}}} + \lg \frac{\Delta K_{\text{до}}}{\Delta K_{\text{дх}}} + \sum \frac{e^2 z^2}{4{,}6kT} (1/D - 1) \left(\frac{1}{r_x} - \frac{1}{r_0} \right) +$$

$$+ \frac{\Sigma A_{\text{сол}_x} - \Sigma A_{\text{сол}_0}}{2{,}3kT} \qquad (38$$

все члены остаются постоянными.

Выведенные уравнения для изменения силы электролитов при переход-от растворителя к растворителю могут быть приведены к одному виду-если их выразить через соответствующие величины единых коэффициенто-

активности, характеризующих энергию переноса ионов и молекул от растворителя к растворителю (γ_0). Тогда для кислот, оснований и солей

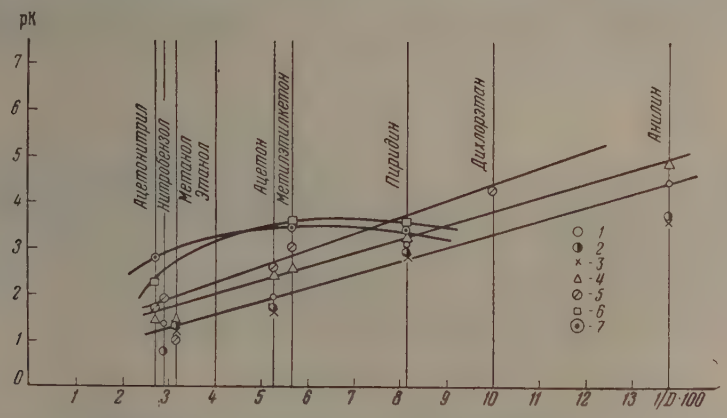


Рис. 6. Зависимость pK ряда солей от $1/D$ растворителей. *1* — Me_4NPi, *2* — Et_4NPi, *3* — Bu_4NPi, *4* — Et_4NJ, *5* — Et_4NCl, *6* — Et_2NH_2Pi, *7* — $EtNH_3Pi$

получим

$$\Delta pK = 2\lg\gamma_{0\,\text{ион.}} - \lg\gamma_{0\,\text{мол.}} \tag{39}$$

в котором $\lg\gamma_{0\,\text{ион}}$ и $\lg\gamma_{0\,\text{мол}}$ для солей имеют следующие значения:

$$\lg\gamma_{0\,\text{ион}} = \frac{1}{2}\sum\frac{e^2z^2}{4{,}6kTr_i}\left(\frac{1}{D_1} - \frac{1}{D_2}\right) + \frac{1}{2}\,\frac{\Delta\Sigma A_{\text{сол}}}{2{,}3kT}; \tag{40}$$

$$\lg\gamma_{0\,\text{мол}} = \lg\frac{\Delta K_{\text{дм}_1}}{\Delta K_{\text{дм}_2}} - \lg\frac{(1 + K^*_{\text{нест}} + K_{\text{пр}})_{\text{м}_1}}{(1 + K^*_{\text{нест}} + K_{\text{пр}})_{\text{м}_2}} \tag{41}$$

Величина $\lg\gamma_{0\,\text{мол}}$ может быть также определена из энергии переноса молекул из растворителя в растворитель.

При исследовании влияния растворителей на силу кислот было показано, что изменение ее силы может быть определено независимым путем при помощи коэффициентов активности γ_0.

К сожалению, в настоящее время имеется очень мало данных для величин $\gamma_{0\,\text{ион}}$ солей, которые можно было бы сопоставить с величинами их ΔpK. Данные о величинах $\gamma_{0\,\text{мол}}$ отсутствуют вовсе. Нам удалось только сопоставить величину ΔpK с величинами $\lg\gamma_{0\,\text{ион}}$ для KBr и NaCl в метаноле и этаноле, воспользовавшись данными, полученными в работе совместно с Е. Ф. Ивановой [38]. Приводим эти данные для перехода этанол — метанол:

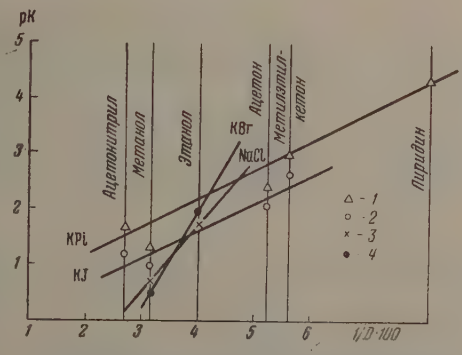


Рис. 7. Зависимость pK минеральных солей от $1/D$ растворов *1* — KPi; *2* — KJ; *3* — NaCl; *4* — KBr

Соль	pK в этаноле	pK в метаноле	ΔpK	$2\lg\gamma_{0\,\text{ион}}$	$\lg\gamma_{0\,\text{мол}} = -(\Delta pK - 2\lg\gamma_{0\,\text{ион}})$
KBr	1,94	0,49	1,45	2,52	1,07
NaCl	1,79	0,66	1,13	2,28	1,15

Сопоставление показывает, что величина ΔpK возрастает параллельн с увеличением величин $2 \lg \gamma_{0\,\text{ион}}$. В отличие от кислот, величин $2 \lg \gamma_{0\,\text{ион}}$ не меньше, а больше ΔpK — в соответствии с этим величины $\lg \gamma_{0\,\text{м}}$ приобретают положительное, а не отрицательное, как у кислот, значени

Мы сопоставили также величины ΔpK с приближенными значениям $\lg \gamma_0$, рассчитанными из растворимости солей. Известно, что

$$\gamma_0 = \frac{a^*_{M_1}}{a^*_{M_2}} = \frac{m_{M_1} \gamma^*_{M_1}}{m_{M_2} \gamma^*_{M_2}},$$

где m — растворимость, а γ^* — концентрационные коэффициенты активност В связи с отсутствием данных о γ^* мы рассчитывали γ_0 по приведенном уравнению, принимая, что $\gamma^*_{M_1}/\gamma^*_{M_2}$.

Из этих данных следует, что и для перечисленных выше солей в указан ных растворителях $2 \lg \gamma_{0\,\text{ионов}}$ изменяются в большей степени, чем вели чина pK, и только в двух случаях близки между собой.

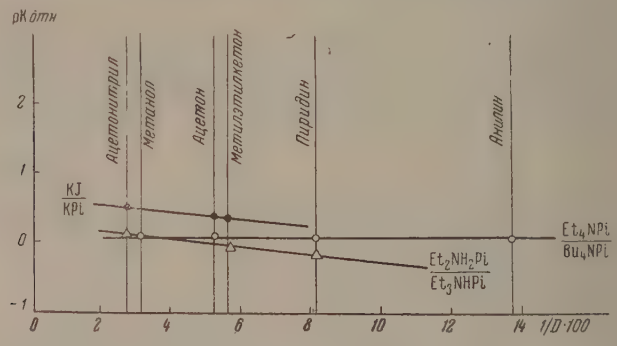


Рис. 8. Зависимость величины $pK_{\text{отн.}} = \lg \frac{K_1}{K_2}$ солей от $1/D$

Таким образом имеющиеся в литературе довольно разбросанные и ра розненные данные, полученные не в связи с поставленной нами задачей все же показывают на довольно обширном материале, что зависимост силы солей и кислот от свойств растворителей аналогична и подчиняетс уравнениям, выведенным нами из предположения применимости схем влияния растворителей на силу слабых электролитов. Это говорит о том что во всяком случае в неводных растворах нет оснований для выделени отдельной группы сильных электролитов.

ВЛИЯНИЕ АССОЦИАЦИИ ИОНОВ НА ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ

Рассмотрим, как влияет ассоциация ионов на изменение свойств силь ных электролитов с концентрацией.

Обычно это изменение оценивается при помощи термодинамически коэффициентов активности, которые могут быть получены различным методами. Их величина определяется изменением энергии ионов при пере носе их из раствора с данной концентрацией в бесконечно разбавленны растворы. Величина этой энергии зависит от всех видов взаимодействи в растворе, т. е. от электростатического дебаевского взаимодействия, ион ной ассоциации и сольватации, которые изменяются с изменением концен трации. Однако обычно при теоретической интерпретации коэффициенто активности принимают во внимание лишь один из видов взаимодействи в растворе, хотя уже давно стало ясно, «что область аномалий в электро

проводности сильных электролитов... не объясняется ни в какой мере такой специфически физической теорией, как теория Дебая — Гюккеля» (Бродский [39]). Только в последнее время Робинсоном и Стоксом [40] сделана попытка одновременного учета двух видов взаимодействия: электростатического взаимодействия иона с ионной атмосферой и сольватации ионов. Уравнение этих авторов имеет вид:

$$\lg \gamma^* = -\frac{A\sqrt{\mu}}{1+Ba\sqrt{\mu}} - \frac{n}{v}\lg aw - \lg\left[1 - \frac{m\omega}{1000}(n-v)\,m\right].$$

Это уравнение не является универсальным, так как не предвидит возможности образования ионных двойников, изменения числа n, энергии сольватации и других эффектов и их изменения с изменением концентрации.

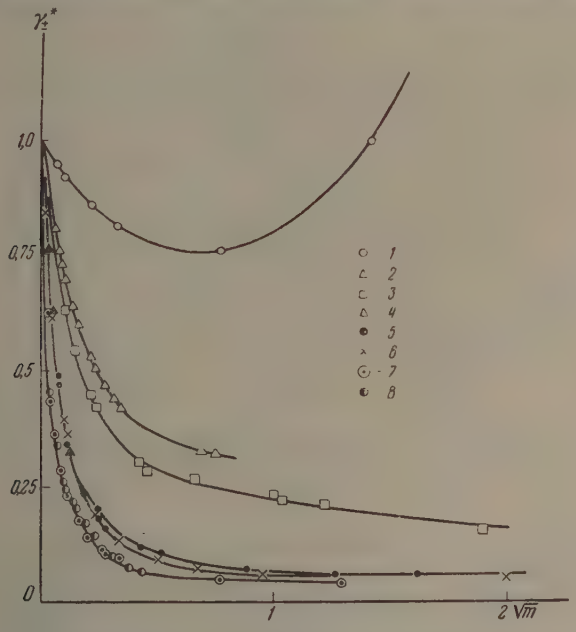


Рис. 9. Зависимость величины γ* HCl от $\sqrt{m}$ в различных растворителях. *1* — вода, *2* — метанол, *3* — этанол, *4* — пропанол, *5* — н-бутанол, *6* — бутанол, *7* — н-пентанол, *8* — бензиловый спирт

В водных растворах главную роль играет дебаевское межионное взаимодействие и гидратация ионов. Наложение этих двух явлений приводит к тому, что экспериментальные коэффициенты активности во многих случаях проходят через минимум, а затем возрастают и становятся больше единицы. Явление ассоциации играет подчиненную роль. Ассоциация ионов особенно сильно влияет на ход коэффициентов активности в неводных растворах.

В настоящее время известно большое число данных о коэффициентах активности сильных кислот в неводных растворах [41]. Из них значительная часть получена В. В. Александровым [42]. Коэффициенты активности HCl известны в метаноле, этаноле, пропаноле, бутаноле, изоамиловом спирте, в бензиловом спирте, в смесях спиртов с водой, в ацетоне и его смесях с водой, в смесях диоксана с водой (рис. 9). Эти данные говорят о том, что во всех неводных растворителях и в большинстве смесей с водой коэффициенты активности не проходят через минимум. При этом получается ложное впечатление, что коэффициенты активности в неводных рас-

творах лучше описываются уравнением Дебая, чем в водных растворах. Это является результатом значительной ассоциации ионов, возникающей в неводных растворах кислот.

В работе с Е. Ф. Ивановой [38] мы определили на основании измерений э. д. с. цепей без переноса коэффициенты активности γ^* и γ_0 ряда щелочно-галоидных солей KBr, NaCl, NaBr и NaJ в метаноле, KBr, NaJ и NaBr

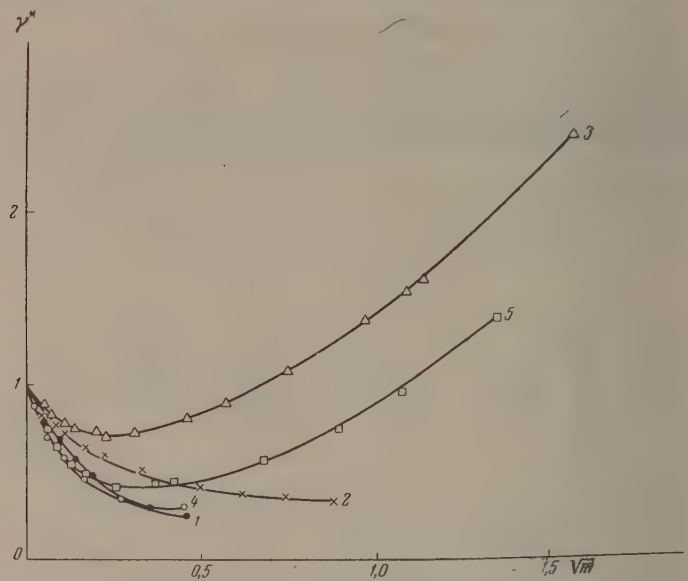


Рис. 10. Зависимость величины γ^* щелочно-галоидных солей от $\sqrt{m}$. *1, 2, 3* —NaCl, NaBr, NaJ в метаноле, *4, 5* — NaBr, NaJ в этаноле

этаноле и NaJ в бутаноле в широком интервале концентрации вплоть до насыщенных растворов. При этом оказалось, что только для NaJ в метаноле и этаноле наблюдается минимум на кривой коэффициента активности—концентрация. Для остальных случаев зависимость коэффициент активности от концентрации подобна зависимости для кислот. Это показывает, что и в случае соли снижение коэффициента активности за счет ассоциации ионов компенсирует возрастание их в связи с сольватацией (рис. 10).

Для количественного учета влияния ассоциации ионов на величину коэффициента активности мы совместно с В. В. Александровым [42] рассчитали ионные коэффициенты активности хлористого водорода в метаноле, этаноле и в уксусной кислоте и совместно с Е. Ф. Ивановой ионные коэффициенты активности солей KBr в метаноле и NaCl в этаноле, воспользовавшись для этого данными о их константах ассоциации. Подсчет проводился по уравнению

$$\gamma_i^* = \frac{\gamma^*_{\text{эксп}}}{\alpha}.$$

Рассчитанные ионные коэффициенты активности, в отличие от экспериментальных, проходят через минимумы. Следовательно, отсутствие минимумов связано с ассоциацией ионов (рис. 11).

Расчеты показали, что одного только учета ассоциации ионов недостаточно для описания зависимости коэффициента растворимости γ^* от концентрации. Описать зависимость γ^* от концентрации можно только при одновременном учете дебаевского эффекта, ассоциации и сольватации

ионов [38]. Таким образом, как изменение сильных электролитов с концентрацией, так и изменение их свойств с заменой растворителей могут быть описаны при помощи тех же зависимостей, как и для слабых электролитов, и прежде всего при помощи закона действующих масс.

Все это говорит о том, что не следует выделять класс сильных электролитов, что они являются только предельным случаем электролитов вообще.

Свойства любых электролитов в неводных и даже в водных растворах следует описывать на основании представлений об образовании недиссоциированных молекул — процесса, подчиняющегося закону действующих масс, учитывая при этом те осложнения, которые вызываются изменением электростатического взаимодействия между ионами, изменением их степени сольватации, т. е. учитывая изменение ионных коэффициентов активности с концентрацией растворов.

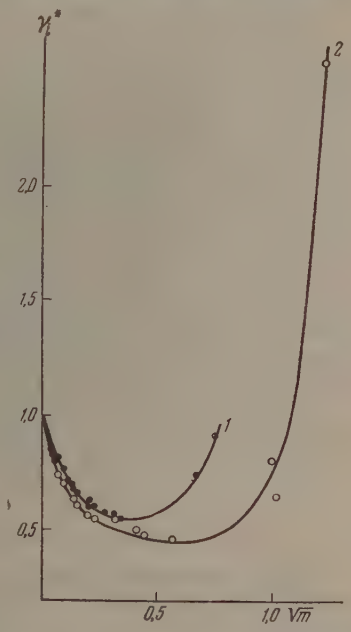


Рис. 11. Зависимость ионных коэффициентов активности HCl от $\sqrt{\mu}$. 1 — метанол, 2 — этанол

ПРИРОДА СИЛ, ОБРАЗУЮЩИХ ИОННЫЕ МОЛЕКУЛЫ

В свете высказанных предположений представляет большой интерес вопрос о том, действительно ли ассоциация ионов сильных электролитов является результатом только электростатического взаимодействия между ними? Насколько это взаимодействие приближается к обычному комплексообразованию в растворах?

Ответ на этот вопрос не может быть дан только на основе исследования термодинамических и электрохимических свойств растворов электролитов. Вероятно, единственным путем является исследование оптических свойств растворов. На это еще в 1932 г. обращено внимание в обзорной статье А. И. Бродского [43]. Однако применение оптических методов осложняется, во-первых, тем обстоятельством, что различия в энергетическом состоянии свободных ионов и ионов, входящих в ионные двойники, не велики и, следовательно, не велики и различия в свойствах, в том числе и оптических, этих ионов; во-вторых, тем обстоятельством, что оптические свойства ассоциатов нельзя сравнивать с оптическими свойствами вещества в свободном состоянии, так как в растворах могут образовываться ионные молекулы, отличные от тех молекул или агрегатов ионов, которые имеют место в свободном состоянии. Наконец, третье осложнение состоит в том, что большинство сильных электролитов не поглощает в видимой области и в близком ультрафиолете.

Оптические исследования во многих случаях показывают отсутствие полос, характеризующих молекулы в свободном состоянии даже в случае, когда электрохимические данные свидетельствуют о их значительной ассоциации. Так, для HCl мы не нашли полос в спектрах КРС ни в метаноле, ни в этаноле, ни в ацетоне, хотя HCl в них сильно ассоциирована ($K \approx 10^{-3}$). Только Г. С. Каретникову [44] удалось найти некоторые указания на полосу HCl в насыщенном растворе LiCl. Это не удивительно, так как образованные ионные молекулы могут значительно отличаться по составу и оптическим свойствам от молекул HCl в свободном состоянии.

Гальбану [45] удалось установить смещение спектров поглощени пикратов с концентрацией, являющееся, по его мнению, результато ассоциации ионов, вычислить кривую поглощения ассоциированных ионо и показать, что их образование подчиняется закону действующи масс.

Нам кажется, что в связи с малой энергией образования ионных м лекул (300 — 600 *кал/моль*) образование ионных двойников будет пр являться, главным образом, в колебательных и вращательных спек рах.

К сожалению, почти нет работ по исследованию ассоциации ионо в инфракрасной области. Лишь в последнее время появились работ по исследованию этого явления в CCl_4 и $CHCl_3$. В этих работах [46] по явление ионных ассоциатов связывается с появлением новых поло на основании их интенсивности авторы сделали попытку вычислить ко станты их образования. Нужно, однако, заметить, что эти работы сделан на примере взаимодействия аминов с карбоновыми кислотами (триэтилами и уксусная кислота), которые могут взаимодействовать между собой н только с образованием ионных ассоциатов.

В свое время Фаянс и Гефкен [47] и другие на основании изменени поляризации ионов с концентрацией предполагали неполную диссоци цию в водных растворах сильных электролитов. Однако это предпол жение было тогда поставлено под сомнение А. И. Бродским [48]; послед вала оживленная дискуссия, в которой Фаянс и Гефкен не согласили с критикой их взглядов А. И. Бродским [49].

Нам кажется, что установление природы ионных ассоциатов должн производиться в неводных растворах при помощи оптических методо способных регистрировать малые изменения энергии.

ВЫВОДЫ

1. Диссоциация большинства сильных в воде электролитов — кисло оснований и солей в неводных растворах — подчиняется закону дей ствующих масс.

2. Влияние неводных растворителей на силу pK истинных электроли тов (сильных в воде) подчиняется тем же закономерностям, которые уста новлены для слабых электролитов.

3. Установленная ранее схема диссоциации кислот распространен на диссоциацию солей. На основании этой схемы выведено уравнени зависимости силы солей с растворителем. Показано, что эти уравнени являются частными случаями ранее выведенных уравнений для кислот оснований.

Выведенные уравнения объясняют, почему влияние растворителе на силу солей, кислот и оснований подчиняется одним и тем же законо мерностям.

Так же как и для кислот, изменение силы солей с растворителем ко личественно определяется уравнением

$$\Delta pK = 2\lg \gamma_{0\,\text{ион}} - \lg \gamma_{0\,\text{мол}}.$$

4. Показано, что особенности в зависимости концентрационных коэф фициентов активности γ^* от концентрации в неводных растворах обязан возникающей ассоциации ионов.

5. В связи с изложенным поставлен вопрос о целесообразности вы деления отдельного класса сильных электролитов и о необходимост нахождения общих закономерностей, описывающих как сильные, так слабые электролиты.

6. Рассмотрен вопрос о природе сил, образующих ионные молекулы. оказано, что в настоящее время нет достаточных данных, которые позволяли бы однозначно решить этот вопрос. Вместе с тем установлено, о во многих случаях ассоциация обязана не только кулоновскому взаодействию.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Поступила 17.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

. К. П. Мищенко, Сборник работ ГИПХ, вып. **37**, 1946, стр. 105.
. Д. И. Менделеев, Основы химии, т. 1, Госиздат, 1927, стр. 249—251.
. S. Arrenius, Zs. phys. Chem., **1**, 631, 1887.
. W. Bjerrum, Det. Kgl Danske Yidensk. Selsk. Skritter (7), **4**, 1, 1906.
W. Sutherland, Phil. Mag., **3**, 161, 1902; **9**, 781, 1906; **12**, 1, 1906; **14**, 1, 1907; **16**, 497, 1908.
. Н. А. Измайлов, А. М. Шкодин и В. В. Александров, Укр. хим. журн., **19**, 572, 1953; **20**, 100, 1954.
. P. Debyeu. E. Huckel, Phys. Zs., **24**, 185, 305, 1923.
. L. Onsager, Phys. Zs., **28**, 277, 1927.
. T. K. Gronwall, Y. K. La Meru. K. Sandyed, Phys. Zs., **29**, 358, 1928.
. А. Н. Саханов, Исследования по электропроводности неводных растворов, Москва, 1913; Исследования в области электрохимии, Одесса, 1916.
. Н. А. Каблуков, статья в «Основах химии» Менделеева, т. 1, 459, 1927.
. В. К. Семенченко, ЖРФ-ХО, часть физич., **56**, 541, 1925. Физическая теория растворов, Гостехиздат, 260, 1941.
. N. Bjerrum, Det. Kgl Danske Yidensk. Selsk. Mat. Fys. Med., 7, **9**, 3, 1926.
. R. M. Fuossa. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., **55**, 2387, 1933; C. Kraus, Journ. Frankl. Inst., **225**, 692, 1938.
. П. Вальден, Труды Юбилейного Менделеевского съезда, т. 1, 513, 1937, Изд-во АН СССР.
. А. И. Бродский, Труды Юбилейного Менделеевского съезда, т. II, стр. 405, Изд-во АН СССР, 1937.
. А. Н. Саханов, Исследования в области электрохимии, Одесса, 1916, стр. 192.
. Н. А. Измайлов, Труды Ин-та химии ХГУ, **10**, 5, 1953; Журн. физ. химии, **28**, 2047, 1954.
. Н. А. Измайлов, Труды Ин-та химии ХГУ, **10**, 49, 1953.
. Н. А. Измайлов, Журн. физ. химии, **24**, 321, 1950; Труды Ин-та химии, **9**, 139, 1951.
. А. И. Шатенштейн, Усп. химии, **24**, 377, 1955.
. D. Berga. A. Patterson, Journ. Amer. Chem. Soc., **75**, 5731, 1953.
. T. L. Smitha. J. H. Elliot, Journ. Amer. Chem. Soc., **75**, 3566, 1953.
. E. J. Correy, Journ. Amer. Chem. Soc., **75**, 1172, 1953.
. H. Sadeka. K. M. Fuoss, Journ. Amer. Chem. Soc., **76**, 5897, 1954; **76**, 5902, 1954; **76**, 5905, 1954.
. K. H. Sterna. A. E. Mortell, Journ. Amer. Chem. Soc., **77**, 1983, 1955.
. R. M. Fuossu. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., **55**, 476, 1933.
R. M. Fuoss, Journ. Amer. Chem. Soc., **57**, 488, 1935.
. C. Evers a. A. C. Knox, Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 1739, 1951.
. M. R. Reynolds a. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., **70**, 1709, 1946; A. B. Olson a. I. Konecny, Journ. Amer. Chem. Soc., **75**, 5801, 1953.
. E. G. Taylora. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., **69**, 1731, 1947; Ch. R. Wischoukea. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., **69**, 2472, 1947; H. E. Weavera. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., **70**, 1707, 1948; H. L. Pickeringa. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., **71**, 3288, 1949.
. W. F. Ludesa. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., **69**, 2481, 1947; D. S. Brgessa. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., **70**, 706, 1948; E. I. Baira. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., **73**, 2459, 1951.
. I. B. Ramseya. E. L. Colichman, Journ. Amer. Chem. Soc., **69**, 3041, 1947; D. I. Mead, I. B. Ramsey. D. A. Kothreeh a. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., **69**, 528, 1947; W. E. Thompsona. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., **69**, 1016, 1947.
. L. F. Gleysteena. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., **69**, 451, 1947; L. M. Tuckera. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., **69**, 454, 1947; E. R. Keinea. C. A. Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc., **69**, 814, 1947.
. M. Borack a. H. Hortley, Zs. phys. Chem., **165**, 272, 1933; J. Frazer a. H. Hartley, Proc. Roy. Soc., A **109**, 351, 1925.

34. Н. А. Измайлов, Е. И. Вайль, Н. П. Белова и Н. Я. Нахм
нович, Труды Ин-та химии ХГУ, **9**, 169, 1951; Н. А. Измайлов, Е.
Вайль и Н. Н. Салатников, Труды Ин-та химии ХГУ, **14**, 29, 19
35. Н. А. Измайлов, Журн. физ. химии, **24**, 321, 1951; E. G. Guswa
M. M. Jonesa. R. R. Birdwhistell, Journ. Amer. Chem. Soc., **75**, 57
1953; M. M. Jonesa. E. G. Griswald, Journ. Amer. Chem. Soc., **76**, 32
1954.
36. Н. А. Измайлов, Труды Ин-та химии ХГУ, **14**, 5, 1956.
37. Д. Бернал и Р. Фаулер, Усп. физ. наук, **14**, 586, 1934; П. К. Мищ
ко и А. М. Сухотин, Журн. физ. химии, **27**, 26, 1953.
38. Н. А. Измайлов и Е. Ф. Иванова, Журн. физ. химии, **29**, 1422, 16
1955; Е. Ф. Иванова, Автореферат диссертации, Харьков, Изд-во ХГУ, 19
39. А. И. Бродский, Труды Юбилейного Менделеевского съезда, т. II, 4
Изд-во АН СССР, 1937.
40. R. H. Stokes a. R. A. Robinson, Journ. Amer. Chem. Soc., **70**, 18
1948.
41. Г. Харнед и Б. Оуен, Физическая химия растворов электролитов, ИЛ
Москва, 1953, стр. 311—337; Н. А. Измайлов и И. Ф. Забара, Жу
физ. химии, **20**, 165, 1946; Н. А. Измайлов, Журн. физ. химии, **23**, 639, 6
1949.
42. Н. А. Измайлов и В. В. Александров, Журн. физ. химии, **24**, 10
1950; В. В. Александров, Автореферат диссертации, Харьков, Изд
ХГУ, 1954.
43. А. М. Бродский, Усп. химии, **1**, 712, 1932.
44. Г. С. Каретников, Журн. физ. химии, **28**, 1331, 1954.
45. H. Halban u. Eisenbrandt, Zs. phys. Chem., **132**, 402, 431, 1928
H. Halban, Zs. Elektrochem., **34**, 489, 1928.
46. G. M. Barroua. E. A. Jerger, Journ. Amer. Chem. Soc., **76** 5211, 19
47. А. И. Бродский, Вісті Інституту фіз. хем. АН УРСР, **7**, 138, 1937; A.
Brodskiĭ, Trans. Farad. Soc., **33**, 256, 1937.
48. A. E. Brodskiĭ, Phys. Zs. d. Sowietun., **5**, 153, 1934.

ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ИОНООБМЕННОЙ СОРБЦИИ

I. КИНЕТИКА ПОЛНОГО ОБМЕНА КАТИОНОВ

Е. П. Чернева, В. В. Некрасов и Н. Н. Туницкий

До настоящего времени обстоятельно исследованы лишь простейшие учаи кинетики ионного обмена между растворами и ионообменными смо-ми: обмен ионов микрокомпонента, не сопровождающийся изменением нной формы обменника, и обмен изотопов одного и того же элемента. казано, что в этих случаях кинетика обмена между ионитом и доста-чно концентрированным раствором, если исключить последние стадии мена, может быть описана уравнением диффузии с постоянным значе-ем коэффициента диффузии внутри зерен сорбента [1, 2]. Замедление следних стадий обмена было объяснено неоднородностью частиц [2].

В ряде случаев представляет интерес вопрос о кинетике полного обмена, процессе которого изменяется ионная форма обменника. Для такого да процессов в общем виде не может быть сделано предположение о стоянстве значения коэффициента диффузии, так как обменивающиеся ны могут иметь существенно различные подвижности. Рассмотрим про-сс обмена катионов «1» и «2» внутри частицы обменника. Если относи-льные концентрации катионов в различных областях частицы различны, возникнут потоки диффузии катионов «1» — I_1 и катионов «2» — I_2. ожно принять

$$I_1 = kTB_1 \frac{da_1}{dx} + B_1 E e_1 a_1$$

$$I_2 = kTB_2 \frac{da_2}{dx} + B_2 E e_2 a_2, \tag{1}$$

е a_1 и a_2 — концентрации катионов «1» и «2» внутри обменника, e_1 и — их заряды, B_1 и B_2— их подвижности, E — величина электрического оля, возникающего при диффузии, x — координата, k — постоянная ольцмана, T — абсолютная температура. Примем далее, что общая онцентрация ионов в процессе обмена катионов остается постоянной во всем объеме частицы сорбента, с практической точностью, сохра-ается электронейтральность. Изменение набухаемости частицы в процессе бмена учитывать не будем. Тогда

$$a_1 + a_2 = A \quad \text{и} \quad I_1 + I_2 = 0, \tag{2}$$

е A — постоянная, определяемая емкостью смолы. Из уравнений (1) (2) следует

$$E = \frac{kT(B_2 - B_1)}{B_1 e_1 a_1 + B_2 e_2 a_2} \frac{da_1}{dx}. \tag{3}$$

оток диффузии катионов, следовательно, будет равен

$$I_1 = -I_2 = D \frac{da_1}{dx}, \tag{4}$$

де

$$D = \frac{D_1 D_2 (e_1 a_1 + e_2 a_2)}{D_1 e_1 a_1 + D_2 e_2 a_2},$$

$$D_1 = kTB_1, \quad D_2 = kTB_2. \tag{5}$$

Необходимо при этом заметить, что величины D_1 и D_2 являются функц
катионного состава смолы в данной точке. Вид этих функций не изве
Однако предельные значения их легко могут быть определены на оп
Если $a_1 \to 0$, то $D_1 \to D_{10}$, при $a_2 \to 0$ $D_2 \to D_{20}$. D_{10} здесь обозначает
эффициент диффузии катионов «1», находящихся в микроколичеств
диффундирующих в обменнике в среде катионов «2», D_{20}—коэффиц
диффузии катионов «2», находящихся в микроколичестве и диффу
рующих в среде катионов «1».

Предположим, что в начальный момент времени обменник содер
только катионы «1» и омывается затем с большой скоростью раство
содержащим только катионы «2». Примем, что катионный состав пов
ности частицы обменника находится в равновесии с катионным соста
окружающего раствора. Рассмотрим начальную стадию обмена. В
бине частицы обменника, очевидно, будут находиться, главным обра
катионы «1», поэтому коэффициент диффузии в этой области будет
близительно равен D_{20}. Вблизи поверхности частицы в обменнике
время будут преобладать катионы «2», поэтому коэффициент диффу
здесь близок к D_{10}. Естественно ожидать, что начальные стадии обм
при которых количество продиффундировавших катионов пропор
анльно корню из времени, и, приближенно, более поздние стадии м
быть охарактеризованы коэффициентом диффузии, имеющим проме
точное значение между D_{10} и D_{20}. В последние стадии обмена концен
ция катионов «1» по всему объему частицы мала. Поэтому для смол с ма
поперечной связанностью последние стадии обмена должны описыва
коэффициентом диффузии, близким к D_{10}. Для смол с большой попереч
связанностью эти стадии обмена замедляются благодаря влиянию н
породности смолы [2].

Если $D_{10} \approx D_{20}$, то полный обмен может быть с большой точнос
описан постоянным коэффициентом диффузии.

Из изложенного видно, что скорости полного обмена в предель
случаях связаны со скоростями диффузии катионов, концентрации ко
рых очень малы. Поэтому изучению полного обмена катионов целе
образно предпослать исследование закономерностей диффузии ряда
тионов, присутствующих в смолах различной катионной формы в дос
точно низкой концентрации. В первой части работы нами было проведе
исследование диффузии $Na^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$ и $Ca^{\cdot\cdot}$ в различных катионных форм
смолы КУ-2, являющейся продуктом сополимеризации стирола и ди
нилбензола с активными к обмену сульфогруппами.

При измерениях была использована методика, близкая к описанной в работе [
Воздушно-сухую смолу, предварительно переведенную в нужную катионную фор
просеивали через ряд сит и отбирали нужную фракцию. 50 *мг* смолы из этой фракц
помещали в 0,1 *N* раствор хлористой соли того же элемента, которым насыщена смо
(Навеска водородной формы смолы помещалась в 0,1 *N* раствор соляной кислот
Набухшая и пришедшая в равновесие с раствором смола переносилась из пробир
в кювету с сеткой из нержавеющей стали. Сверху кювета закрывалась сеткой, рези
вой прокладкой и металлической шайбой и помещалась в камеру, изготовленную
нержавеющей стали. Камера состояла из двух частей, в одной из которых было в
точено углубление по размерам помещаемой туда кюветы. Обе части камеры скрепл
лись затем при помощи струбцинки. Через штуцеры, имеющиеся в обеих частях к
меры, смола промывалась 0,1 *N* раствором хлористой соли катиона, которым нас
щена смола. (Навеска водородной формы смолы промывалась 0,1 *N* раствором со
ной кислоты.) При кинетических измерениях скорость промывания составляла об
но 400 *мл/мин*.

Было использовано два варианта метода измерения коэффициента диффуз
В сорбционном варианте подлежащие исследованию катионы вводились в индикат
ных количествах в промывающий раствор, в десорбционном варианте — в исходн
навеску смолы. Радиоактивный элемент вводился в смолу либо из раствора при н
бухании смолы в пробирке, либо непосредственно в приборе для исследования ки
тики; при пропускании соответствующего раствора с малой скоростью; и в том и в др
гом случае устанавливалось сорбционное равновесие. В сорбционном варианте изм
рялась зависимость величины сорбции радиоактивного изотопа в зависимости от вр

ни контакта с раствором, содержащим радиоактивные катионы в малой концентра-
ии. В десорбционном варианте измерялся процент десорбции радиоактивного изотопа
зависимости от времени контакта с раствором, не содержащим радиоактивного эле-
нта.

После каждой экспозиции смолу отмывали от оставшегося между зернами рас-
ора, пропуская через нее в течение 1,5 мин. дестиллированную воду со скоростью
0 *мл/мин*, и отсасывали оставшуюся влагу при помощи водоструйного насоса.
опытах по определению коэффициента диффузии Rb в смоле в Ca-форме применялась
лывка перегнанным ацетоном в течение 2 мин. со скоростью 45 *мл/мин*, так как было
наружено десорбирующее действие дестиллированной воды. Активности проб
олы после промывания измерялись торцовым счетчиком.

Для расчета коэффициента диффузии определялся «процент дости-
ения равновесия» — F за определенное время:

$$F = \frac{N(t)}{N(\infty)} \text{ — по методу сорбции}$$

$$F = 1 - \frac{N(t)}{N(0)} \text{ — по методу десорбции,}$$

е $N(t)$ — активность пробы смолы в момент времени t, $N(\infty)$ — равно-
сная активность при $t \to \infty$, $N(0)$ — начальная активность пробы.

Таблица 1

Диффузия Rb^{86} из смолы в K-форме в 0,1 *N* раствор KCl. Средний радиус набухших частиц 0,0226 *см*; температура 25°C

t (сек.)	F	B	$D \cdot 10^6 \left(\frac{см^2}{сек}\right)$	$D_{ср} \cdot 10^6 \left(\frac{см^2}{сек}\right)$
5	0,366	0,0300	1,6	1,65
15	0,622	0,0360	1,9	
30	0,791	0,0355	1,8	
60	0,874	0,0260	1,3	

По полученным значениям F, пользуясь решением задачи о диффузии
шаре при постоянной концентрации на его поверхности [1], находим
личину $B = DR^2/\pi^2$, где
— эффективный радиус
стиц смолы в набухшем
стоянии, измеряемый
и помощи микроскопа.
сюда, зная время кон-
кта t, находим коэффи-
ент диффузии.

В следующей табл. 1
иведены результаты од-
го из опытов по опреде-
нию коэффициента диф-
зии Rb^{86} в смоле КУ-2,
ходящейся в K-форме.
дение величины D с
еличением времени кон-
кта с раствором на-
юдалось и в других случаях. Для сопоставления коэффициентов диф-
зии различных катионов ниже используются средние значения вели-
ны D.

Таблица 2

Влияние катионной формы смолы КУ-2 на коэффициенты диффузии Na^{24}, Rb^{86} и Ca^{45}, присутствующих в микроконцентрациях

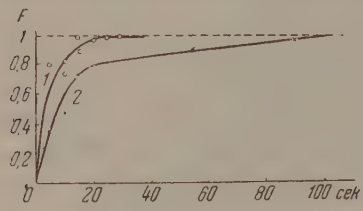
Форма смолы	$D_{Na} \cdot 10^6 \left(\frac{см^2}{сек}\right)$	$D_{Rb} \cdot 10^6 \left(\frac{см^2}{сек}\right)$	$D_{Ca} \cdot 10^6 \left(\frac{см^2}{сек}\right)$
H	2,6	3,7	0,43
K	—	1,6 (T=25°C)	—
K		2,1 (T=28°C)	
Na	2,2	1,45 (T=20°C)	—
		2,0 (T=26°C)	
Ca	—	1,15	0,16

Аналогичным образом была исследована диффузия Rb^{86}, а также
^{24}, и в других катионных формах смолы КУ-2. Результаты измерений

приведены в табл. 2, в которую также включены данные по диффу: кальция, полученные в работе [3]. Большинство измерений выполн при температуре, близкой к 20° С. В некоторых случаях измерения п водились при более высоких температурах, которые указаны в табл.

Из приведенной таблицы видно, что катионная форма смолы оказыв заметное влияние на подвижность исследуемого катиона. Поэтому ко фициенты D_1 и D_2 уравнения (5) нельзя рассматривать постоянными, в теории разбавленных растворов. В смоле одной и той же формы дв зарядные ионы обладают меньшей подвижностью, чем однозарядн В среде многозарядных ионов подвижность однозарядного катиона нижается.

По величине коэффициентов диффузии Rb^{86} в различных катиони формах смолы можно составить следующий ряд катионных форм в поря убывания величины коэффициента д фузии: H > K ⩾ Na > Ca. Заметим, из данных, приведенных в работе следует, что для зависимости скоро диффузии иона Na^{24} от формы смо «Амберлит IR-1» следует сходный р H > K > Na.



1 — раствор 0,1 *N* NaCl + $Na^{24}Cl$ (индикатор), смола в Н-форме; *2* — раствор 0,1 *N* HCl + $Na^{24}Cl$ (микрокомпонента), смола в Н-форме

Поскольку одной из причин, обусл ливающих изменение подвижности Rb различных катионных формах смолы, жет быть различная их набухаемость соответствующих растворах, были про дены опыты по измерению набухаемо слоя зерен этого сорбента в ряде 0,1 растворов. Для объема, занимаемого 1 *г* сухой смолы в набухшем состоя в соответствующем 0,1 *N* растворе хлорида, были получены следую значения: HR — 2,67; NaR — 2,24; KR — 2,01; CaR — 2,00. Мож думать, что высокая подвижность катионов в водородной форме смо в известной мере, связана с высокой набухаемостью данной катион формы.

Исследование полного обмена было проведено на примере замещен водорода смолы на Na из 0,1 *N* раствора NaCl. Для измерения количес натрия в смоле раствор хлористого натрия был помечен изотопом Na Для исследования полного обмена была использована описанная вы методика. Результаты измерений полного обмена приведены на рису на котором по оси абсцисс отложено время контакта смолы с пото раствора, а по оси ординат величина *F* (кривая *1*). На том же рису для сравнения приведена кинетическая кривая *2*, описывающая диф зию Na^{24} из 0,1 *N* раствора соляной кислоты в смолу в водородной фор Опыты проведены при температуре 18—19° С.

Из сопоставления кривых видно, что диффузия Na^{24} при полном обм значительно быстрее диффузии Na^{24} в смоле в Н-форме. В первом слу коэффициент диффузии оказывается порядка $5 \cdot 10^{-6}$ *см²/сек*; во вто случае — $2{,}6 \cdot 10^{-6}$ *см²/сек*. Полученный результат согласуется с из женными выше соображениями о кинетике полного обмена, если прин что подвижность иона водорода в смоле в несколько раз выше подвиж сти иона натрия, так как эффективный коэффициент диффузии для п ного обмена должен быть заключен в пределах от D_{0Na} и до D_{0H}.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрена кинетика полного обмена катионов между раство и частицами катионита с точки зрения диффузионных представле Показано, что начальные стадии обмена характеризуются значен коэффициента диффузии, заключенным между значениями коэффиц

в диффузии обменивающихся катионов, когда каждый из них находится микроконцентрации в среде другого катиона.

2. Проведено измерение коэффициентов диффузии катионов в зависи-сти от катионной формы смолы. Показано, что однозарядный катион среде многозарядных обладает пониженной подвижностью. Коэффи-енты диффузии двухзарядных катионов в среде однозарядных ниже, м коэффициенты диффузии однозарядных катионов.

3. Исследован полный обмен натрий — водород. Найдено, что пол-ий обмен характеризуется большим значением коэффициента диффузии сравнению с коэффициентом диффузии катиона натрия в Н-форме тионита.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
23.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

Бойд, Адамсон, Мейерс, Сб. «Хроматографический метод разделения ионов», ИИЛ, М., 1949, стр. 333—370.
G. E. Boyd, B. A. Soldano, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 6091—6099, 1954.
Н. Н. Туницкий, Е. П. Черневаи В. И. Андреев, Журн. физ. химии, 28, 2006, 1954.

ВРАЩЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГРУПП И ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОЭЛАСТИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ

М. Н. Журина, О. Н. Трапезникова

Вращение молекулярных групп в полиметилметакрилате при низк температурах, описанное нами раньше [1], представляет собой очень и тересное явление. Его легко можно обнаружить измерением температу ной зависимости двойного лучепреломления ориентированного образц В твердом полимере, уже начиная с —170° С, наблюдается непрерывн уменьшение двойного лучепреломления с повышением температур Двойное лучепреломление продолжает уменьшаться вплоть до темпер туры размягчения, где оно становится равным нулю, вследствие дезорие тационного движения молекулярных цепочек (если образец не находит под нагрузкой).

При низких температурах, где подвижность цепочки практически рав нулю, уменьшение анизотропии полиметилметакрилата происход за счет теплового движения эфирных групп, которое мы называем вр щением, подразумевая заторможенное вращение. Вращение молекуля ных групп выше температуры размягчения проявляется в аномальн температурной зависимости двойного лучепреломления образца, н ходящегося под нагрузкой. Этот аномальный ход выражается в появлен при +40° максимума и при +160° минимума двойного лучепрело ления [1].

До сих пор нет ясности в характере этого теплового вращения груп происходит ли уменьшение анизотропии за счет вращения групп как ц лых, или за счет вращения внутри группы.

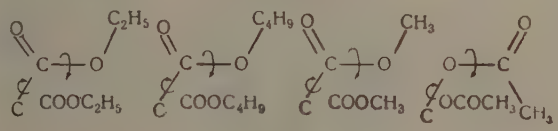
Нам представлялось интересным продолжить наши измерения темп ратурной зависимости двойного лучепреломления на других аморфны полимерах, имеющих сходную структуру с полиметилметакрилатом. М имели в виду обнаружить у них тот же эффект и путем сравнения сдела некоторые заключения о характере вращения молекулярных груп

Прямые методы, как, например, спектральные, которые могли бы непосредстве но дать ответ на интересующий нас вопрос, по всей вероятности, являются недостато но чувствительными к столь незначительным энергетическим изменениям. В эт убеждают нас результаты недавно опубликованной работы Рои [2] и наши собстве ные наблюдения, касающиеся спектров комбинационного рассеяния полиметилм такрилата при комнатной температуре и температуре жидкого воздуха. В этих спек рах ни мы, ни Рои не обнаружили практически никаких изменений.

Мы считаем, что изучение молекулярного вращения и связанно с ним изменения поляризуемости молекул легче всего вести при помощ измерения двойного лучепреломления; а именно, его зависимости от тем пературы, его изменения во времени при нагрузке образца и зависимост от приложенного напряжения. Для такого рода исследований мы взял полимеры этилметакрилата, бутилметакрилата, метилакрилата и винил ацетата. При выборе их мы руководствовались теми соображениями, чт этилметакрилат по своему строению наиболее близко стоит к полиметил метакрилату, имея ту же цепочку и несколько более тяжелую эфирну группу. Полибутилметакрилат в том же отношении отличается от поли метилметакрилата: у него та же цепочка, но значительно более тяжела

ирная группа. У полиметилакрилата такая же эфирная группа, что у полиметилметакрилата, но другая цепочка; в его цепочке боковая тильная группа замещена водородом, облегчающим как внутримолекуярное вращение, так и вращение группы целиком. Поливинилацетат ят нами как изомер полиметилакрилата, имеющий одинаковую с ним почку, но измененную боковую группу, так как боковая группа приединена к цепочке через кислород.

Чтобы было яснее, о каком вращении идет речь, мы изобразим (отльно от цепочки) молекулярные группы, которым мы приписываем ащение и которые являются основными анизотропными элементами этих полимерах; ориентация этих групп определяет знак и величину ойного лучепреломления



Стрелками обозначены те связи, вокруг которых возможно вращение, щественно изменяющее анизотропию вещества. Вращение вокруг язи C — O мы относим к внутримолекулярному вращению.

В своих исследованиях поворотной изомерии многих веществ, содерщих карбоксильную группу, произведенных ультразвуковым методом, арпович [3] пришел к заключению о существовании в них такого же рода ращения. Вращение вокруг связи C — C, которая связывает группу углеродной цепочкой, относим к вращению группы целиком. Мы предлагаем, что при отсутствии внутреннего вращения эти группы являются оскими. Когда нет стерических помех, вращение вокруг связи C —O реводит эти группы из *цис*-конфигурации с меньшей энергией в лее вероятную при низкой температуре в *транс*-конфигурацию с большей ергией*.

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ

Ориентация молекул в образцах вызывалась линейным растяжением. К иссле емой пленке подвешивался груз и измерялось двойное лучепреломление по методу нармона. Двойное лучепреломление определялось по формуле:

$$\Delta n = n_e - n_0 = \frac{\lambda}{\pi}\frac{\varphi}{h},$$

е φ — угол поворота анализатора, λ — длина волны падающего света, h — толщипленки. Величина двойного лучепреломления во всех случаях, где оказывалось зможным, относилась к равновесному состоянию, для чего при каждом наложении грузки измерялся временной ход двойного лучепреломления. Толщина пленки выслялась из постоянства объема, по ширине и длине пленки, которые измерялись улярным микрометром при каждом наложении нагрузки. Растяжение пленки обычбралось незначительным (от 20 до 30% первоначальной длины), оно достигало 0% лишь в исключительных случаях при высоких температурах, когда наблюдаось течение. Пленки употреблялись длиною 12 *мм*, шириною 6 *мм* и толщиною от 3 до 0,8 *мм*.

---

* В нашей прежней работе с полиметилметакрилатом мы ошибочно предполагали зкотемпературной формой — *транс*-конфигурацию, как обладающую большей ляризуемостью. Наличие боковой группы CH_3 не позволяет второй метильной уппе (входящей в состав эфирной группы) перейти при повышении температуры *транс*-конфигурацию, и поэтому уменьшение анизотропии может происходить бладаря выходу группы CH_3 из плоскости рисунка, что должно сильно изменить анитропию, так как молекула перестает быть плоской.

Фотоэластический коэффициент $\Delta\varepsilon$ вычислялся по формуле

$$\Delta\varepsilon = \frac{\Delta n}{p},$$

где p — нагрузка в *дин/см*².

Подробное описание установки и метода изготовления пленок дано в наш статье [4].

При высоких температурах, до —160° С, для измерения двойного лучепреломл ния образцы помещались в печку с окошками из покровных стекол; при низких те пературах, до —170° С, они помещались в специальный латунный холодильник (рис. 1) с двойными стенками, между которыми засыпался кварцевый песок.

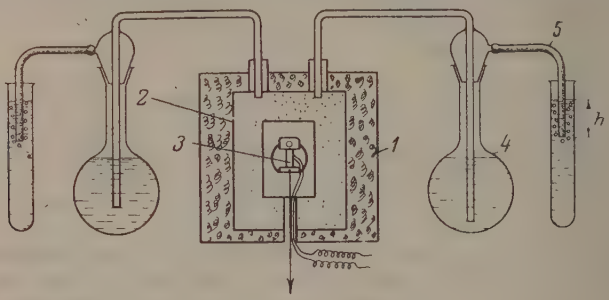


Рис. 1

Между деревянным кожухом *1* и холодильником *2* прокладывался для теплоиз ляции слой шерсти. Снаружи кожух покрывался асбестом. Пленка *3* помещала внутри холодильника, как показано на рис. 2. Песок в холодильнике охлаждал струей жидкого воздуха. Жидкий воздух вытекал по дьюаровским сифонам из ды аров *4*. Испаряющийся в дьюарах воздух отводился через трубки *5*, опущенные в вод Столб воды *h* поддерживал требуемое давление. Благодаря хорошей теплоизол ции и большой теплоемкости холодильника, регулируя подачу жидкого воздух можно было добиваться хорошего постоянства температуры.

Холодильник имел два отверстия, через которые могла наблюдаться пленк соответственно в кожухе *1* имелись два окна из плавленого кварца; для предотвр щения обмораживания эти окна обогревались электрическими печками. Контрольн ми опытами было проверено, что окна не дают двойного лучепреломления.

Пленка во время опыта не обмораживалась, т. е. налетом инея не покрывалас так как холодильник был довольно хорошо изолирован от проникновения возду из окружающего пространства, воздух же вокруг пленки предварительно осушал хлористым кальцием. Кроме того, температура пленки всегда была выше температу стенок холодильника, вследствие чего остатки влаги конденсировались на ни

Температура во всех случаях измерялась калибрированной термопарой мед константан.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Полиэтилметакрилат. Структурная формула полиэти метакрилата имеет вид

$$\left(-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - \underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - \right)_n .$$

Как мы упоминали выше, эфирная группа этилметакрилата содерж радикал C_2H_5 вместо радикала CH_3 метилметакрилата. Ввиду незнач тельности этого структурного изменения можно было ожидать сходно поведения обоих полимеров, сходство это должно было сказаться и в те пературной зависимости фотоэластического коэффициента.

Температурная зависимость. На рис. 2 нанесе температурная зависимость фотоэластического коэффициента полиэти метакрилата в высокоэластической области.

Мы, действительно, видим, что фотоэластический коэффициент, п добно фотоэластическому коэффициенту полиметилметакрилата, име

ин отрицательный максимум при 58° С, где $\Delta\varepsilon$ принимает значение, вное $-\Delta\varepsilon = 0{,}7\cdot10^{-11}$ *см²/дин*, и один положительный минимум при)° С.

На основании рассуждений, аналогичных тем, которые мы приводили лучае полиметилметакрилата [1], мы можем утверждать, что спад двой-го лучепреломления, следующий за отрицательным максимумом, вы-ан тепловым вращением эфирных групп. Доказательством является явление положительного минимума, связанного, как мы увидим ниже, наличием боковой группой CH_3. При 110°С двойное лучепреломление

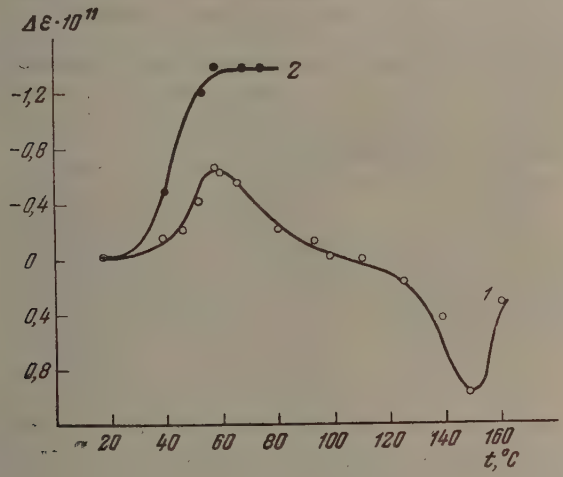


Рис. 2

авно нулю, затем знак его меняется на положительный. Оно достигает инимума при 150°, после чего стремится опять к нулю. Выше 150° риентации молекул почти не происходит, так как нагрузка образца лзывает главным образом течение.

Изучение теплового движения в полимерах облегчается возможностью мораживать его, сохраняя положение молекул в состоянии, соответвующем более высокой температуре. Производя растяжение пленки при мпературе T, быстро охлаждая ее затем с той же нагрузкой до темпе-итуры T_1 (в нашем случае для удобства всегда до комнатной температу-ы, $T_1 < T$) и измеряя двойное лучепреломление, мы обнаруживаем о рост. Это объясняется тем, что при охлаждении исключается тепловое олебание группы $COOC_2H_5$.

«Замороженное» таким образом двойное лучепреломление всегда рицательное. Кривая *2* на рис. 2 представляет температурную зависи-ость замороженного фотоэластического коэффициента. Теперь по оси бсцисс отложена температура, при которой растягивалась пленка.

Ход замороженного фотоэластического коэффициента характеризует олько подвижность цепочки. Мы видим, что подвижность цепочки быстро озрастает от 18 до 51° С (температура насыщения), после чего остается рактически постоянной. Значение замороженного фотоэластического оэффициента, соответствующего насыщению, равно $1{,}4\cdot10^{-11}$ *см²/дин*.

Когда деформация образца невелика, при температуре насыщения роисходит полный отжиг образца.

Измерение фотоэластического коэффициента ниже 18° С не произво-илось. Естественно, что кривые *1* и *2* сходятся при 18° С. Для исследо-ания низкотемпературной зависимости двойного лучепреломления мы

создавали ориентацию молекул в образце, растягивая его при температуре размягчения, а затем охлаждая в нагруженном состоянии до комнатной температуры. При комнатной температуре груз снимался, после чего пленка помещалась в холодильнике и подвергалась дальнейшему охлаждению. Мы обнаружили, что у полиэтилметакрилата двойное лучепреломление увеличивается только до температуры —60°, дальнейшее охлаждение не меняло величину двойного лучепреломления.

На рис. 3 изображен низкотемпературный ход двойного лучепреломления до —132° С. Таким образом в полиэтилметакрилате, повидимому, отсутствует то низкотемпературное вращение, которое существует у полиметилметакрилата. Что касается возрастания двойного лучепреломления при убывании температуры до —60° С, то еще не ясно, отнести ли его за счет вращения молекулярных групп, или за счет подвижности свободных частей молекулярных цепочек, не закрепленных в узлах.

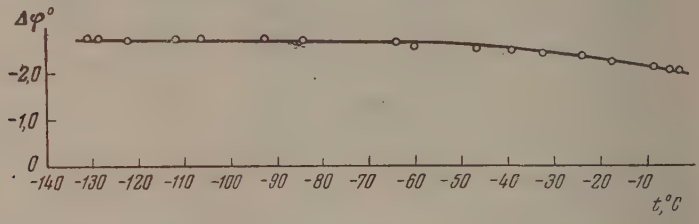


Рис. 3

Зависимость от напряжения. Замороженный и обыкновенный фотоэластические коэффициенты сильно зависят от напряжения; кривые *1* и *2* на рис. 2 относятся к одному напряжению, в данном случае к напряжению $p = 10 \cdot 10^5$ *дин/см*^{2}. Так как для этой нагрузки при температурах, близких к комнатной, измерения двойного лучепреломления не могут быть сделаны из-за того, что нагрузка слишком мала, то для этих температур точки, помещенные на кривой, получены экстраполяцией. С увеличением напряжения двойное лучепреломление растет, но не пропорционально приложенному напряжению; зависимость его от напряжения имеет более сложный характер.

На рис. 4 и 5 приведены зависимость $\Delta\varepsilon$ обыкновенного и $\Delta\varepsilon$ замороженного от напряжения при различных температурах. $\Delta\varepsilon_{зам}$ зависит от температуры только в интервале от 18 до 57° С. Выше 57°, т. е. в той области, где имеется насыщение, $\Delta\varepsilon_{зам}$ от напряжения не зависит. Что касается обычного фотоэластического коэффициента, то его зависимость от напряжения имеет место вплоть до самых высоких температур. До 110° С обыкновенной фотоэластический коэффициент растет с напряжением. Увеличение фотоэластического коэффициента с напряжением указывает на самую ориентацию эфирных групп. У каучуков увеличение фотоэластического коэффициента указывает на начало кристаллизации.

При температурах выше +110° С фотоэластический коэффициент Δ падает с увеличением нагрузки.

Временная зависимость. Временная зависимость двойного лучепреломления при наложении нагрузки и при ее снятии характеризует главным образом подвижность молекулярной сетки, так как время установления равновесия слишком велико, чтобы могло относиться к релаксационным процессам, происходящим в молекулах. Эта зависимость (а, именно, зависимость пропорционального двойному лучепреломлению угла φ) изображена на рис. 6.

Мы приводим кривые (для краткости будем называть их кривыми нагрузки и разгрузки) для различных температур, с указанием груза, которым производилось растяжение.

При температурах ниже —4° С нагрузка образца дает только мгновенный положительный эффект (рис. 6,*а*) ($t = -24{,}8°$). Двойное лучепреломление возникает вследствие изменения анизотропии валентных связей (упругое двойное лучепреломление). При повышении температуры кривые приобретают релаксационный характер. Время релаксации растет и достигает своего максимума при температурах, соответствующих нижней части подъема замороженного высокоэластического коэффициента (на рис. 5). При этих температурах равновесного состояния не удается достичь в течение 30—40 мин. (рис. 6*б*).

При дальнейшем повышении температуры время релаксации уменьшается и появляется мгновенный отрицательный эффект (рис. 6, *в*). Уменьшение времени релаксации становится особенно сильным у температурой размягчения (рис. 6, *г*).

При тех температурах, где отрицательное двойное лучепреломление приближается к нулю и переходит в положительное, появляется релаксационный эффект, принадлежащий уже положительному двойному лучепреломлению. Там, где суммарное двойное лучепреломление имеет еще отрицательный знак, положительное двойное лучепреломление проявляется только в том, что при наложении нагрузки отрицательное двойное лучепреломление снова приобретает релаксационный характер, причем угол φ в этом случае не увеличивается, а уменьшается со временем. Когда двойное лучепреломление становится положительным, как видно на кривых нагрузки, угол φ растет со временем (рис. 6, *д*). Невидно, положительное двойное лучепреломление по времени релаксации значительно превышает отрицательное. Надо отметить, что время релаксации зависит не только от температуры, но и от приложенного напряжения: чем больше напряжение, тем сильнее проявляется релаксационный характер нагрузок и разгрузок. Так, например, в тех случаях, когда при малых напряжениях двойное лучепреломление устанавливается сразу, при больших напряжениях появляется временная зависимость. Поэтому описанный нами характер временной зависимости двойного лучепреломления относится к тем напряжениям, которые указаны на рис. 4.

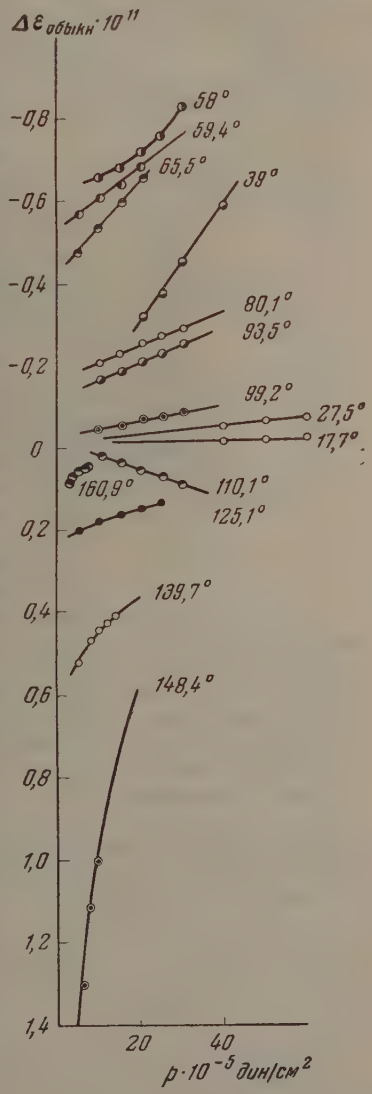


Рис. 4

Полибутилметакрилат. Следующее вещество, которое мы исследовали, был полибутилметакрилат, его структурная формула изображена ниже:

$$\left(\begin{array}{ccc} & H & CH_3 \\ & | & | \\ -C & - & C- \\ & | & | \\ & H & COOC_4H_9 \end{array} \right)_n .$$

Температурная зависимость. Изображенная на рис. температурная зависимость фотоэластического коэффициента оче сильно отличается от зависимости как для полиэтилметакрилата, так и д полиметилметакрилата.

При 20° начинается подъем кривой; при 70° кривая достигает нас щения. Эффект замораживания отсутствует, т. е. при охлаждении комнатной температуры двойное луч преломление не возрастает. Значение фот эластического коэффициента при насыщ нии $-\Delta\varepsilon = 1 \cdot 10^{-11}$ *см²/дин* при напряжен $p = 10 \cdot 10^5$ *дин/см²*.

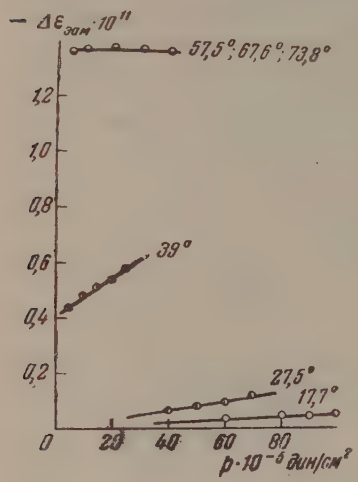


Рис. 5

Измерения доведены только до +95 °, так как при более высоких темпер турах наступает очень сильное течени Полибутилметакрилат уже при комнатн температурах эластичен.

Отсутствие максимума и отсутств эффекта замораживания указывают на т что в измеренном интервале температу от 20,0 до +95° С, невозможно вращен боковых эфирных групп, вероятно, вслед ствие стерических помех, именно вслед вие того, что такая большая группа встр чает пространственные препятствия, что изменить свое положение.

Охлаждение растянутого образца п нагрузкой до —140° С, а затем постепе ное нагревание его без груза до +10° дает зависимость двойного лучепреломления, которая нанесена рис. 8.

Двойное лучепреломление от —140 до —50° не зависит от температур От —50° С наблюдается (с увеличением температуры) уменьшение дв ного лучепреломления. Мы не нашли вращения групп при более высок температурах даже за температурой размягчения. Поэтому возмож что спад двойного лучепреломления выше —50° С вызван появлени теплового движения свободных сегментов цепочек.

Зависимость от напряжения. Зависимость фотоэла тического коэффициента полибутилметакрилата от напряжения мен сложная, чем для полиэтилметакрилата. И в этом случае зависимость напряжения $-\Delta\varepsilon$ наблюдается в том интервале температур, где происх дит сильное возрастание $-\Delta\varepsilon$ с температурой; при +50° С фотоэластич ский коэффициент от напряжения уже не зависит.

На рис. 9 изображена зависимость фотоэластического коэффициен полибутилметакрилата от напряжения при различных температ рах.

Временная зависимость. В полибутилметакрилате вре установления равновесного двойного лучепреломления несколько меньш чем в полиэтилметакрилате, что связано с большей эластичностью пол бутилметакрилата.

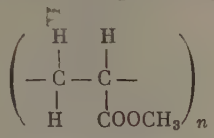
Релаксационный характер установления равновесия появляется вне вые при +8° С (у полиэтилметакрилата при —4° С) при нагрузке ~ 500 *г/мм* При 50° С двойное лучепреломление устанавливается сразу.

Из-за отсутствия вращения боковых эфирных групп двойное луч преломление полибутилметакрилата всегда отрицательно и положител ное двойное лучепреломление не проявляется на кривых нагрузок и ра грузок.

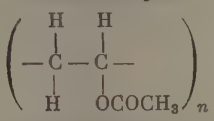
Полиметилакрилат и поливинилацетат — изомеры, ме ду собой они отличаются только тем, что их боковые группы по-разно

единяются с цепочкой. Нас интересовало, в какой мере это обстоятельство окажет влияние на вращение их боковых групп и на подвижность цепочки.

Структурные формулы того и другого полимера изображены ниже



Полиметилакрилат



Поливинилацетат

фирные группы у метилакрилата и метилметакрилата одинаковы. Отсутствие группы CH_3 в цепочке способствует большей гибкости последней, и поэтому полиметилакрилат и поливинилацетат при комнатной температуре более эластичны, чем полиметилметакрилат.

Температурная зависимость. На рис. 10 кривая *1* представляет температурную зависимость фотоэластического коэффициента полиметилакрилата, а на рис. 11 такую же зависимость для поливинилацетата; обе относятся к одинаковой нагрузке $p = 10 \cdot 10^5$ *дин/см*^{2}.

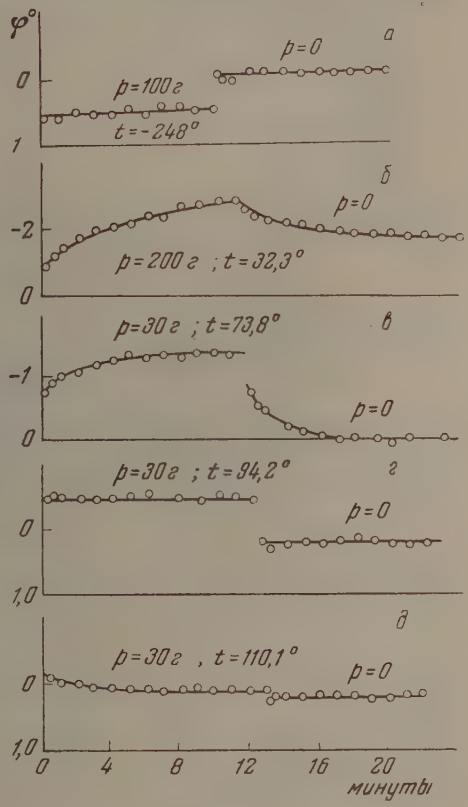


Рис. 6

Фотоэластический коэффициент полиметилакрилата начинает круто возрастать при —10° С и достигает максимума при +12° С. При этой тем-

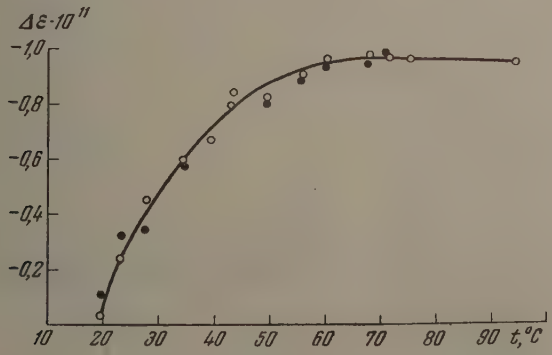


Рис. 7

пературе —Δε достигает большого значения $5 \cdot 10^{-11}$ *см*^{2}/*дин*, которое приблизительно в пять раз превышает значение фотоэластических коэффи-

циентов полиэтилметакрилата и полиметилметакрилата, соответству щих температуре максимума (для тех же напряжений).

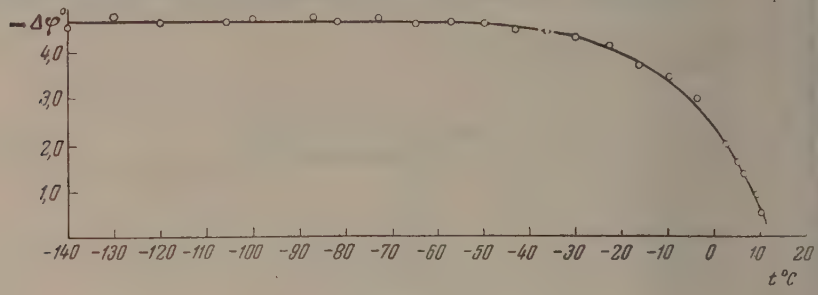


Рис. 8

Спад фотоэластического коэффициента носит другой характер, ч в случае полиметилметакрилата,— он идет более полого. Кривая пос пенно приближается к оси абсцисс, при 120° С еще ее не пересекает.

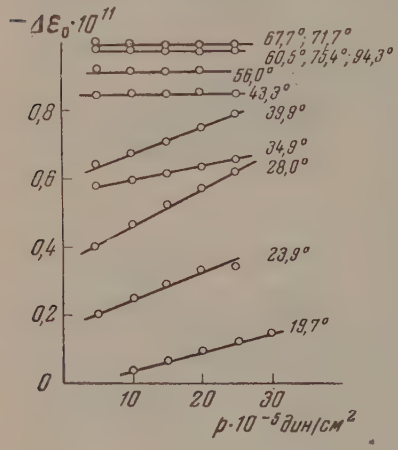


Рис. 9

Кривая *2* относится к заморож ному фотоэластическому коэффицие ту. Так как в этом случае измерен двойного лучепреломления происход ло при комнатной температуре, то зн чения $\Delta\varepsilon_{зам}$ лежат ниже максим ма $\Delta\varepsilon_{обыкн}$.

Переходим к рассмотрению завис мости фотоэластического коэффициен поливинилацетата, представленной рис. 11. Мы видим, что рост отрицател ного фотоэластического коэффициен (рис. 11, кривая *1*) начинается пр — 5° С. Эта температура близка к то при которой у полиметилакрила фотоэластический коэффициент тоже н чинает расти, но нарастание происход медленнее, и фотоэластический коэфф циент достигает максимума при +32° С, где его значение равняет $10{,}0 \cdot 10^{-11}$ *см²/дин*. Повидимому, соединение боковой группы с цепочк через связь С — О не способствует большей подвижности ни самих груп ни цепочки. Это противоречит мнению Мида и Фуса, которые в своей работе [5, 6] о диэлектрических свойствах полиметилакрилата и поливинилацетата указывают, что связь через кислород более подвижна, чем через углерод.

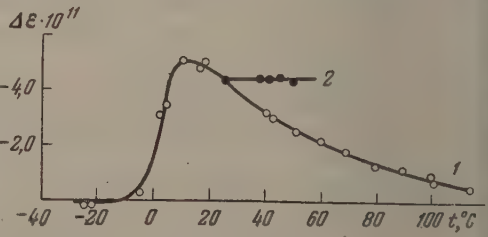


Рис. 10

Измерения доведены только до +75° С, так как при более высоких температурах сильное течение снижает достоверность измерений.

В поливинилацетате также существует эффект замораживания. Хо замороженного фотоэластического коэффициента представлен кривой 2

Эти измерения убеждают нас в том, что в высокоэластическом состоя нии в полиметилакрилате и в поливинилацетате существует вращени

ковых групп. Значение $\Delta\varepsilon_{зам}$ поливинилацетата при насыщении равнется $14{,}0\cdot10^{-11}$ *см²/дин*.

Ниже мы приводим таблицу. В ней указаны значения фотоэластических коэффициентов в CGS единицах четырех исследованных нами полиэров и также полиметилметакрилата. се данные относятся к напряжению $= 10\cdot10^5$ *дин/см²*.

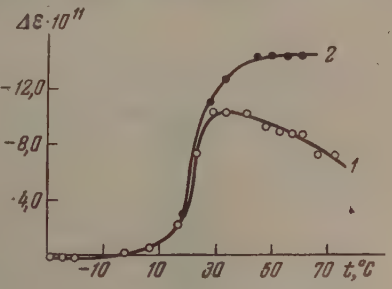


Рис. 11

Обращает на себя внимание, что полмеры, принадлежащие к группе эфов метакриловой кислоты, имеют близе между собой и малые по сравнею с поливинилацетатом и полиметилкрилатом значения фотоэластического эффициентов. Последнее обстоятельво мы объясняем тем, что в полинилацетате и полиметилакрилате оттствует положительное двойное лучереломление, появление которого обязаф наличию боковой метильной группы.

Переходя к обсуждению измерений при низких температурах, мы замечаем, что температурный ход двойного лучепреломления полиметилкрилата и поливинилацетата отличается от хода двойного лучепреломле-

Название полимера	Соответствующие максимуму		Соответствующие насыщению	
	$\Delta\varepsilon$ обыкн. $\frac{см^2}{дин}$	t°C	$\Delta\varepsilon$ заморож. $\frac{см^2}{дин}$	t°C
Поливинилацетат	$-10{,}0\cdot10^{-11}$	32,0	$-14{,}0\cdot10^{-11}$	40,0
Полиметилакрилат	$-5{,}0\cdot10^{-11}$	12,0	$-4{,}5\cdot10^{-11}$	—
Полиметилметакрилат	$-1{,}0\cdot10^{-11}$	45,0	$-2{,}0\cdot10^{-11}$	100,0
Полиэтилметакрилат	$-0{,}7\cdot10^{-11}$	58,0	$-1{,}40\cdot10^{-11}$	58,0
Полибутилметакрилат	$-0{,}98\cdot10^{-11}$		—	67,0

я полиметилметакрилата в области самых низких температур. Эта зависимость изображена на рис. 12 и 13. В том и другом случае при самых

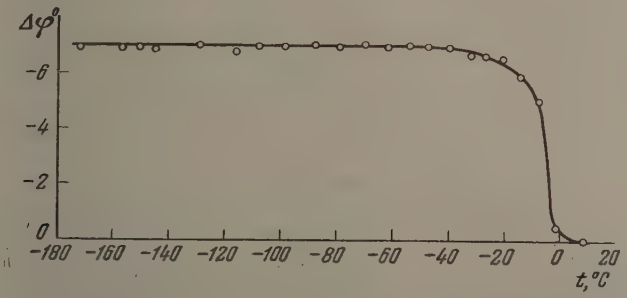


Рис. 12

зких температурах нет увеличения двойного лучепреломления. Аналогичная зависимость была промерена Н. М. Федоровой на другой более

чувствительной установке, где двойное лучепреломление измеряло фотоэлектрическим методом. Ее измерения также не обнаружили тем ратурной зависимости двойного лучепреломления полиметилакрила и поливинилацетата в температурном интервале от —183 —40°С. Что к сается температур, близких к нулю, то здесь, как и у других полимер

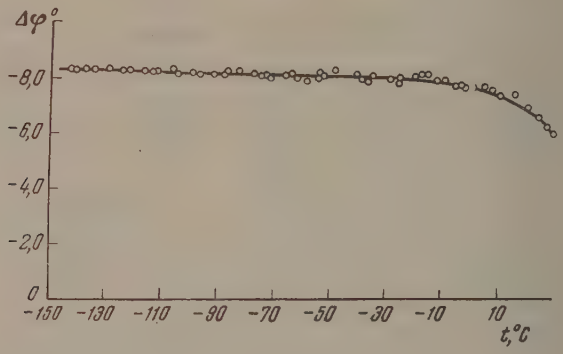


Рис 13.

с повышением температуры двойное лучепреломление уменьшает Для полиметилакрилата это уменьшение начинается с —40° С, для по винилацетата с —10°С.

Зависимость от напряжения. Обыкновенный фо эластический коэффициент полиметилакрилата почти при всех темпе

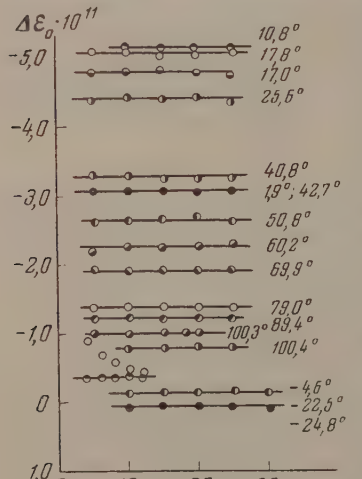


Рис. 14

турах не зависит от напряжения. Толь при более высоких температурах (за те пературой размягчения) фотоэластическ коэффициент падает с увеличением напр жения. На рис. 14 помещена зависимос фотоэластического коэффициента от н пряжения при различных температура Зависимость от напряжения замор женного фотоэластического коэффи ента полиметилакрилата не была и мерена.

У поливинилацетата зависимость обы новенного фотоэластического коэффицие та от напряжения начинает проявляться той области температур, где происход сильный рост фотоэластического коэфф циента. При этих температурах фотоэл стический коэффициент растет с увелич нием напряжения, а при температура близких к размягчению, фотоэластиче кий коэффициент остается постоянн (рис. 15). Замороженный фотоэластическ коэффициент ни при каких температур не зависит от напряжения, в чем можно убедиться на рис. 16.

Временная зависимость. Мы не приводим временной з висимости двойного лучепреломления, т. е. кривых нагрузок и разгруз полиметилметакрилата и поливинилацетата. Мы хотим лишь указат что в высокоэластической области у этих полимеров никогда положител ное двойное лучепреломление не проявляется.

Что касается температурной зависимости времени релаксации, то ерактер ее изменения одинаков для всех полимеров, о ней говорилось ервой части работы (за исключением того, что относилось к положи-ьному двойному лучепреломлению).

Обобщая полученные результаты, мы ходим к выводу, что кроме полибу-метакрилата у трех остальных по-меров наблюдается тепловое враще-е групп, которое становится особенно етным при температуре размягче-я и выше. Все исследованные нами имеры — полярны. Зависимость их электрических свойств от температу-[5—7] указывает на ориентацию по-рных групп в электрическом поле и температуре размягчения и при зких температурах. По нашему мне-ю, диэлектрические потери в высоко-астической области могут быть вы-аны как поворотом диполей, так и реходом группы в другой изомер и ть отчасти связаны с релаксацией й цепи [8].

При низких температурах приблиительно от —60, —40° С мы нашли я всех полимеров уменьшение двой-го лучепреломления с повыше-м температуры, весьма вероятно, оно связано с возрастанием под-жности свободных сегментов цепочки.

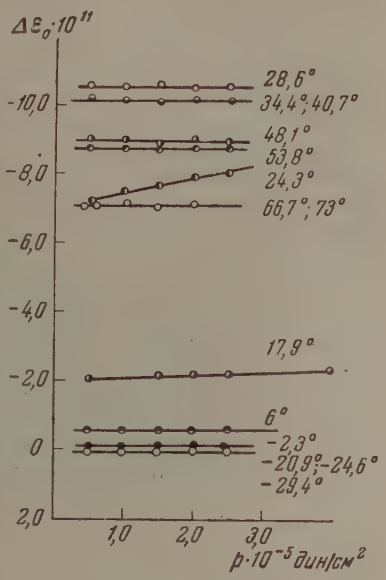


Рис. 15

Мы не нашли ни в одном случае изменения двойного лучепреломления и более низких температурах, т. е. от —60° до —170° С, которое наблюдается у полиметилметакрилата. Мы ожидали найти низкотемпературную зависимость двойного лучепреломления в полиметилакрилате и поливинилацетате, так как в них отсутствует боковая группа CH_3, ограничивающая свободу вращения как внутри группы, так и группы целиком, а также потому, что у них имеется низкотемпературный максимум диэлектрических потерь. Согласно данным П. П. Кобеко [7] и его сотрудников у поливинилацетата максимум lg tgδ (логарифма тангенса диэлектрических потерь) лежит при —80° С для частоты 50 *гц*. Не исключена возможность, что в этих полимерах заторможенное вращение будет проявляться при еще более низких температурах, т. е. ниже —170° С.

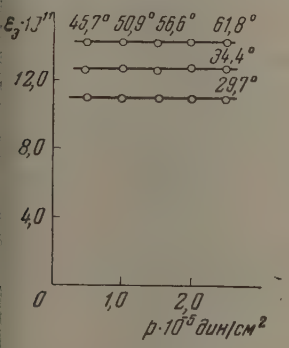


Рис. 16

У полибутилметакрилата мы не нашли теплового вращения групп +90° С, однако в работе П. П. Кобеко, Г. М. Михайлова и З. Н. Новизой [8] есть указание, что Кушмацкая изучала температурную зависисть диэлектрических свойств гомологов эфиров метакриловой кислоты, ючая цетиловый эфир, и во всех случаях наблюдала возрастание ди-ектрической постоянной с температурой. Двойное лучепреломление ибутилметакрилата при всех температурах отрицательно.

Положительное двойное лучепреломление нельзя заметить также и во еменных кривых нагрузок и разгрузок вследствие отсутствия вращения

эфирных групп. В полиэтилметакрилате двойное лучепреломление п 110° С меняет знак и становится положительным. Еще раньше, т. е. при б лее низких температурах, оно проявляется и в релаксационных кривых н грузок и разгрузок. В поливинилацетате и полиметилакрилате двойн лучепреломление имеет отрицательный знак при всех температурах. Н смотря на вращение групп, положительное двойное лучепреломление временных кривых нагрузок и разгрузок не проявляется. Это подтв ждает сделанное нами ранее предположение [1], что положительное дв ное лучепреломление в полимерах этилметакрилата и метилметакрила вызвано с наличием боковой группы CH_3.

Релаксационный характер отрицательного и положительного дв ного лучепреломления в этих полимерах, его зависимость от температур различие времен релаксации свидетельствуют, по нашему мнению, о с ществовании, по крайней мере, двух молекулярных сеток, подвижнос которых различно зависит от температуры.

Зависимость от напряжения фотоэластического коэффициента, особ но ярко выраженная для эфиров метакриловой кислоты, указывает самоориентацию эфирных групп, и поэтому основные законы фотоупру сти для этих полимеров не применимы. Для них невозможно вычислен анизотропии статистического члена молекулярной цепочки из значен фотоэластического коэффициента [9].

Такие вычисления можно было бы провести для полиметилакрила и поливинилацетата ввиду малой зависимости их фотоэластических к эффициентов от напряжения. Мы таких вычислений не производили, т как в нашу задачу входило главным образом изучение теплов движения полимеров.

Мы не нашли в температурной зависимости фотоэластического коэфф циента исследуемых нами полимеров таких специфических особенност которые позволили бы нам сделать заключение в пользу внутримолекуля ного вращения или в пользу вращения группы целиком.

Считаем своим долгом выразить благодарность А. И. Петровой за пр доставление в наше пользование чистых полимеров метилакрилата и б тилметакрилата.

ВЫВОДЫ

1. Измерены температурная зависимость фотоэластических коэфф циентов полимеров этилметакрилата, бутилметакрилата, метилакрила и винилацетата от —10 до +150° С и температурный ход двойного луч преломления, предварительно ориентированных образцов, от —10 —180° С.

2. Исследованы временные кривые нагрузки и разгрузки и так зависимость фотоэластического коэффициента от напряжения в высок эластическом состоянии.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 22.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Н. Трапезникова и М. Н. Журина, Журн. физ. химии, 24, 14 1950.
2. N. K. Roy, Ind. Journ. of Phys., 27, 167, 1953.
3. Y. Karpovich, Journ. Chem. Phys., 22, 10, 67, 1954.
4. О. Н. Трапезникова, Журн. физ. химии, 22, 395, 1948.
5. D. J. Mead a. R. M. Fuoss, Journ. Chem. Phys., 63, 2832, 1941.
6. D. J. Mead, R. M. Fuoss, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 2389, 1942.

П. П. Кобеко, Г. М. Михайлов и А. П. Вотинов, Журн. техн. физики, 14, 24, 1944.
П. П. Кобеко, Г. П. Михайлов и З. Н. Новикова, Журн. техн. физики, 19, 118, 1949.
L. Treloar, Trans. Farad. Soc., 43, 277, 1947.
П. П. Кобеко, Г. П. Михайлов и З. Н. Новикова, Журн. техн. физики, 19, 1949.
Л. Трелоар, Физика упругости каучука, ИИЛ, 1953.

О РОЛИ ЭЛЕКТРОННЫХ И АКУСТИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ В КИНЕТИКЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДАХ

С. С. Васильев

Существование колебаний напряжения и силы тока в зоне электрических разрядов установлено рядом авторов. Теория этих колебаний разбирается не только в специальных статьях и монографиях, но и в ученых руководствах [1—3]. Однако в них совершенно не освещен вопрос о возможном обмене энергией между колеблющимися в зоне разряда электронами и массами газа; не учитывается также влияние электронных колебаний на процессы возбуждения молекул в зоне разряда.

Поэтому нам представлялось интересным подвергнуть исследованию указанные неразрешенные вопросы теории элементарных процессов в разряде.

КОЭФФИЦИЕНТ ТРЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И ВАТТНАЯ МОЩНОСТЬ, ВЫДЕЛЯЕМАЯ ЭЛЕКТРОНАМИ НА АКТИВНОМ СОПРОТИВЛЕНИИ РАЗРЯДА

Для случая постоянного тока в разряде величину силы тока мы определяли выражением [4]

$$i = \pi\rho^2 e n_e v_e, \qquad (1)$$

где ρ — радиус разрядной зоны, e — элементарный заряд электрона, n_e — средняя концентрация электронов в зоне разряда, v_e — направленная скорость перемещения электронов. Очевидно также, что для постоянного тока действующая на электрон сила может быть представлена как произведение из заряда электрона e на напряженность электрического поля в разряде E или как произведение коэффициента трения b_e на скорость поступательного движения v_e. Другими словами, можно положить

$$F_e = eE = b_e v_e. \qquad (2)$$

Воспользовавшись уравнениями (4) и (48) из [4], найдем, что в рассматриваемом случае постоянного тока коэффициент трения может быть выражен в виде

$$b_e = \frac{\pi}{2}\frac{m_e w_e}{\lambda_e} = \frac{\bar{\varepsilon}\zeta}{v_e \lambda_e}, \qquad (3)$$

где m_e — масса электрона, λ_e — средний свободный пробег электрона, w_e — средняя тепловая скорость электрона, $\bar{\varepsilon}$ — средняя энергия, теряемая электроном при каждом его столкновении с молекулами, ζ — «фактор обхода», равный w_e / v_e.

Заметим также, что если к разрядному промежутку, длина которого l и активное сопротивление R, приложено напряжение V, то напряженность поля в зоне разряда может быть определена как

$$E = \frac{V}{l} = \frac{iR}{l}. \qquad (4)$$

Тогда из (1), (2) и (4) получим:

$$R = \frac{l}{\pi\rho^2}\,\frac{b_e}{n_e e^2}. \tag{5}$$

Как видно, величина $b_e/n_e e^2$ играет роль удельного сопротивления. Можно также считать, что перемещающиеся вдоль поля электроны образуют параллельные ветви. При этом, так как в поле разряда, протяженностью l, имеющим площадь $\pi\rho^2$, одновременно движется всего $\pi\rho^2 l n_e$ электронов, то число таких параллельных ветвей будет $\pi\rho^2 l n_e$, и тогда активное электрическое сопротивление, приходящееся на каждый электрон на участке разрядной зоны l, будет равно

$$R_e = b_e\,\frac{l^2}{e^2}. \tag{6}$$

Ваттная мощность, выделяемая на сопротивлении R, может быть представлена следующим образом. Для постоянного тока такую мощность, приходящуюся на единицу длины разрядной зоны, мы полагали [4] равной

$$W = z\bar{\varepsilon}, \tag{7}$$

где z — частота столкновений электронов с молекулами на единице длины разрядной зоны, которая, согласно формулам (8), (9) работы [4], равна

$$z = \pi\rho^2\,\frac{w_e}{\lambda_e}\,n_e. \tag{8}$$

Из (1), (3), (5), (7), (8) получим:

$$W = \pi\rho^2 n_e b_e v_e^2 = \frac{R}{l}\,i^2. \tag{9}$$

Другими словами, мы приходим к известному выражению для ваттной мощности, справедливому для любого проводника, омическое сопротивление единицы длины которого равно R/l. Это показывает, что выражения (1) по (9) могут служить надежной основой для всех последующих теоретических построений, касающихся элементарных процессов в разряде.

КОЛЕБАНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В ЗОНЕ РАЗРЯДА С ТРЕНИЕМ

И. Лэнгмюр [5], А. А. Власов [6] и другие исследователи, рассматривавшие электронные колебания в плазме разряда, пренебрегали трением электронов, обусловленным столкновением их с молекулами газа. Поэтому, желая исследовать взаимодействие колеблющихся электронов с молекулами газа, необходимо воспользоваться уравнением колебательного движения, которое учитывает трение, и выяснить, как может быть выражен входящий в это уравнение коэффициент трения через величины, применяемые для характеристики элементарных процессов в разряде.

Предположим, что под влиянием какого-либо возмущения некоторая группа электронов получает смещение в каком-либо преимущественном направлении, определяемом единичным вектором $\mathbf{x}^\circ$. Проведем перпендикулярно этому вектору плоское сечение через разрядную зону, величина площади которого пусть будет равна dS. Тогда смещение электронов, происходящее за некоторый малый промежуток времени, может рассматриваться как появление электрического тока, проходящего через площадь dS. Если, кроме того, сместившиеся электроны будут испытывать колебательное движение, рассматриваемый электрический ток может быть определен как колебательный ток через ту же площадку. Для краткости такой ток мы будем называть «колебательным током разряда».

Очевидно, что в общем виде трудно определить, какая доля электронов под влиянием того или иного возмущающего фактора получает в не-

который момент ту или иную колебательную скорость. Поэтому, ес вблизи площадки dS средняя концентрация электронов в отсутствие возм щения будет n_e, мгновенное значение колебательного тока разряда будем полагать равным

$$i^{\sim} = dSen_e v_e^{\sim}, \quad (1$$

где $v_e^{\sim}$ — среднее мгновенное значение колебательной скорости элект нов, соответствующей току $i^{\sim}$. Так как величина колебательного то разряда может быть измерена, равенство (10) может служить для опре ления скорости $v_e^{\sim}$.

Выражение (10) получает особенно наглядную форму для случ когда электроны колеблются вдоль зоны разряда, т. е. когда площа dS может быть приравнена площади поперечного сечения разряда. По гая в этом случае $dS = \pi\rho^2$, получим из (10)

$$i^{\sim} = \pi\rho^2 en_e v_e^{\sim}. \quad (1$$

В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением именно этого случ т. е. колебательный ток разряда будем считать определяемым равенст (11).

Заметим, далее, что, если известно значение колебательной скоро электрона $v_e^{\sim}$, то значения соответствующих колебательного смещен $x_e^{\sim}$ и колебательного ускорения $\ddot{x}_e^{\sim}$ могут быть определены на осн следующих соотношений:

$$v_e^{\sim} = \dot{x}_e^{\sim} = \frac{dx_e^{\sim}}{dt}; \quad x_e^{\sim} = \int v_e^{\sim}\, dt; \quad \ddot{x}_e^{\sim} = \frac{dv_e^{\sim}}{dt}. \quad (1$$

Зная величины $x_e^{\sim}$, $\dot{x}_e^{\sim}$ и $\ddot{x}_e^{\sim}$, нетрудно написать и уравнение колебате ного движения «усредненного» электрона в разрядной зоне. Это уравне будет иметь вид:

$$m_e\ddot{x}_e^{\sim} + b_e^{\sim}\dot{x}_e^{\sim} + k_e x_e^{\sim} = F_e^{\sim}, \quad (1$$

где $b_e^{\sim}$ — коэффициент трения колеблющегося электрона, k_e — ко фициент квазиупругой силы, заставляющей сместившийся элект возвращаться к своему положению равновесия в разрядной зо $F_e^{\sim}$ — мгновенное значение внешней силы, действующей на электр

Как видно, уравнение (13) относится к тому случаю, когда колеб щиеся электроны не взаимодействуют друг с другом. Такие колеба мы будем называть «несвязанными электронными колебаниями».

Заметим также, что коэффициент $b_e^{\sim}$ на разных участках колебате ной траектории имеет различное значение, так как с изменением скоро колеблющегося электрона отдача им энергии молекулам газа бу меняться. Другими словами, в общем случае уравнение (13) будет ур нением нелинейным.

В качестве же первого приближения мы можем заменить уравне (13) на соответствующее ему линейное уравнение. Это можно сделать основании следующих соображений. Представим себе, что скорость кол лющихся электронов изменяется по закону синуса или косинуса. То наряду с мгновенными значениями скорости электрона $v_e^{\sim}$ и силы то $i^{\sim}$ можно найти амплитудные значения этих величин, которые мы обоз чим через v_e^0 и i^0, и эффективные, которые мы обозначим через v_e' и i При этом для случая линейного активного сопротивления, как извест будут справедливы соотношения:

$$v_e^0 = \sqrt{2}\, v_e'; \quad i^0 = \sqrt{2}\, i'. \quad (1$$

редставим теперь, что средняя или «эффективная» мощность, выделяе-ая колеблющимися электронами на единице длины разрядной зоны W', ожет быть выражена равенством, аналогичным (9), в котором скорость заменяется на скорость v'_e, а сила тока i — на силу тока i'. Тогда и эффициент трения b_e должен быть заменен на b'_e, который может быть зван «эффективным коэффициентом трения», и сопротивление разряд-ого промежутка R — на величину R', которая может быть названа ффективным активным сопротивлением» разрядного промежутка. Та-им образом, получим

$$W' = \pi\rho^2 n_e b'_e v'^2_e = \frac{R'}{l} i'^2. \tag{15}$$

итая, что средний свободный пробег электрона при колебательном ижении имеет значение λ_e, найдем, что «эффективная» тепловая скорость ектронов при колебательном их движении w'_e получится при обобщении авнения (7) и (8) на случай колебательного движения

$$W' = z'\bar{\varepsilon} \tag{16}$$

$$z' = \pi\rho^2 \frac{w'_e}{\lambda_e} n_e. \tag{17}$$

ри этом, если тепловой скорости электронов в разряде постоянного тока соответствует электронная температура T_e, то эффективной тепловой орости электронов при колебательном токе в разряде w'_e будет соответвовать электронная температура T'_e. Разряды, для которых выполняются условия

$$w_e = w'_e; \quad T_e = T'_e; \quad W = W', \tag{18}$$

ы будем называть «эквивалентными разрядами».

Теперь, используя величину b'_e, напишем уравнение (13) в следующем иде:

$$m_e \ddot{x}_e^{\sim} + b'_e \dot{x}_e^{\sim} + k_e x_e^{\sim} = F_e^{\sim}. \tag{19}$$

то уравнение будет уже уравнением линейным, так как величина b'_e а всей колебательной траектории будет считаться приближенно постоянной. При этом, согласно общей теории линейных колебаний, колебательный процесс, описываемый равенством (19), может быть охарактеизован коэффициентом затухания γ_e и временем затухания τ_e, связанными коэффициентом b_e' соотношениями:

$$\gamma_e = \frac{2}{\tau_e} = \frac{b'_e}{m_e}, \tag{20}$$

де τ_e означает время, в течение которого в отсутствие внешней силы $F_e^{\sim}$ мплитуда колебаний уменьшается в e раз.

Уравнение, аналогичное (19), встречается в теории дисперсии электрагнитных волн в газах. При этом при больших разряжениях газа коэффициент трения определяется «трением излучения», которое сравнительно евелико. Но при бо́льших давлениях главное значение имеет трение, бусловленное столкновениями электронов с молекулами. Теория этого рения дана Лоренцом, который для этого случая полагал время затуания оптических электронов равным отношению длины свободного проега электрона к средней его тепловой скорости движения ([7], стр. 168). сли и для случая колебаний электронов в разрядной зоне придерживаться такого же определения, то, пользуясь нашими обозначениями, напишем $\tau_e = w_e/\lambda_e$. Тогда из (20) получим

$$b'_e = 2\frac{m_e w'_e}{\lambda_e}. \tag{21}$$

Сравнивая же (21) с (3), а также (15) (16) и (17), найдем, что для экви лентных разрядов

$$b_e \approx b_e' = \frac{\overline{\varepsilon\zeta}}{\lambda_e v_e'},$$

причем

$$\zeta = \frac{w_e}{v_e} = \frac{w_e'}{v_e'}. \quad ($$

На основании (22) уравнение (19) теперь напишем в следующей фор

$$m_e \ddot{x}_e^{\sim} + b_e \dot{x}_e^{\sim} + k_e x_e^{\sim} = F_e^{\sim}. \quad ($$

Соответственно и формула (15) примет вид:

$$W' = \pi\rho^2 n_e b_e v_e'^2 = \frac{R}{l} i'^2. \quad ($$

Наконец, заметим, что наряду с выражением (25) для эффективной мо ности W', выделяемой электронами на единице длины разрядной зо мы можем написать соответствующее выражение и для мгновенной мо ности, выделяемой на том же участке электронами, обладающими мг венной колебательной скоростью $v_e^{\sim}$. Эту мощность мы обозначим че $W^{\sim}$. Заменяя в (25) v_e' на $v_e^{\sim}$ и i' на $i^{\sim}$, получим:

$$W^{\sim} = \pi\rho^2 n_e b_e v_e^{\sim 2} = \frac{R}{l} i^{\sim 2}. \quad (2$$

АКТИВНАЯ КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СВЯЗЬ ЭЛЕКТРОНОВ С ОКРУЖАЮЩИМИ МАССАМИ ГАЗА

Изложенные выше рассуждения ясно показывают, что в колебательн разряде, эквивалентном разряду постоянного тока, взаимодействие коле лющихся электронов с молекулами в среднем оказывается таким же, к и взаимодействие с молекулами электронов, движущимися в разря постоянного тока. Но если сопоставить уравнения (9) и (26), легко уб диться в том, что при колебательном токе в разряде процесс выделен энергии существенно отличается от выделения энергии в разряде постоя ного тока. В самом деле, при постоянном токе мощность выделяет движущимися электронами постоянно во все время передвижения эле тронов вдоль электрического поля разряда. При колебательном ж токе мгновенная ваттная мощность пропорциональна квадрату мгн венной силы тока $i^{\sim}$ или квадрату мгновенной скорости электро $v_e^{\sim}$. Например, считая, величины $i^{\sim}$ и $v_e^{\sim}$ меняются по синусоидал ному закону, легко убедиться в том, что выделение энергии при колеб тельном токе в разряде должно происходить толчками, так как в эт случае за $^1/_3$ времени периода колебания мощности выделяется пример только $^1/_{10}$ количества энергии, выделяемой за остальные $^2/_3$ време указанного периода.

Эта неравномерность в выделении энергии колеблющимися электр нами на разных участках их колебательной траектории выступит е резче, если мы учтем нелинейный характер колебательного движен электронов в плазме разряда, в силу которого значение коэффициен трения меняется в процессе колебательного движения и может достига своей наибольшей величины в момент, когда и колебательная скорос оказывается наибольшей.

Неравномерность в выделении энергии электронами в процессе колебательного движения должна приводить к тому, что окружающ

лектроны газ получает периодическое возмущение, следствием которого олжно явиться возникновение в этом газе акустических волн.

Такой вывод хорошо согласуется с общеизвестным фактом «звучания» азрядов. Но, с другой стороны, и колебания акустических масс газа акже должны вызывать электронные колебания. Это станет ясным, если ы представим себе, что электроны в плазме разряда связаны квазиупру-ой связью с ионами, и учтем, что при воздействии акустической волны а электронно-ионную пару электрон как частица, обладающая значи-ельно меньшей массой по сравнению с ионом, получает ускорение, зна-ительно большее, чем ион.

Таким образом, следует придти к выводу, что между колеблющимися лектронами и колеблющимися акустическими массами газа в плазме азряда может устанавливаться связь, которая будет осуществляться счет «диссипативных сил», т. е. за счет энергии, выделяющейся на ктивном сопротивлении» рассматриваемых колебательных систем. По-тому мы можем назвать такую связь «диссипативной» или «активной» олебательной связью, отличая ее от «реактивных» видов связи — упру-ой, емкостной и индуктивной.

Обозначим через m_a акустическую массу газа, приходящуюся на аждый колеблющийся в зоне разряда электрон, k_a — коэффициент вазиупругой силы, возвращающей центр массы m_a к положению равно-есия, b_a — коэффициент колебательного трения массы m_a, x_a — мгно-енное значение смещения центра массы m_a от положения равновесия, $\dot{x}_a^{\sim}$ — мгновенное значение скорости и $\ddot{x}_a^{\sim}$ — мгновенное значение уско-ения такого смещения. При этом для простоты рассуждения мы считаем, то направление распространения акустических колебаний совпадает направлением распространения колебаний электронных.

Тогда можно написать систему уравнений:

$$\begin{aligned} m_e\ddot{x}_e^{\sim} + b_e\dot{x}_e^{\sim} + k_e x_e^{\sim} &= F_e^{\sim} + qb_a\dot{x}_a^{\sim}, \\ m_a\ddot{x}_a^{\sim} + b_a\dot{x}_a^{\sim} + k_a x_a^{\sim} &= qb_e\dot{x}_e^{\sim}. \end{aligned} \tag{27}$$

первом из этих уравнений принято, что на массу электрона m_e действует ила приложенного электрического поля $F_e^{\sim}$ и сила, порождаемая движе-ием акустической массы m_a. Последняя равна произведению коэффи-иента активной связи q, коэффициента трения b_a и скорости смещения $\dot{x}_a^{\sim}$. Во втором уравнении принято, что масса газа m_a приводится в движе-ие силой, порождаемой трением электрона. Эта сила равна произведе-ию q, b_e и $\dot{x}_e^{\sim}$.

Пусть, далее, на электрон действует периодическая сила, которая ожет быть представлена выражением

$$F_e^{\sim} = F_e^0 e^{j\omega t}, \tag{28}$$

де F_e^0—амплитудное значение силы, ω — круговая частота колебания, — оператор, выражающий мнимую единицу $\sqrt{-1}$, t — время.

Такая сила будет вызывать колебание электронов и указанных масс аза, скорости которых мы представим в форме:

$$\dot{x}_e^{\sim} = \dot{x}_e^0 e^{j(\omega t+\varphi_e)}; \quad \dot{x}_a^{\sim} = \dot{x}_a^0 e^{j(\omega t+\varphi_a)}, \tag{29}$$

де $\dot{x}_e^0$ и $\dot{x}_a^0$ — соответственно — амплитудные значения скоростей электро-а и массы газа, φ_e, φ_a — начальные фазы колебания электрона и массы аза.

Из (29) непосредственно получаем:

$$\ddot{x}_e^{\sim} = j\omega\dot{x}_e^{\sim};\ x_e^{\sim} = -\frac{j}{\omega}\dot{x}_e^{\sim};\ \ddot{x}_a^{\sim} = j\omega\dot{x}_a^{\sim};\ x_a^{\sim} = -\frac{j}{\omega}\dot{x}_a^{\sim},$$

а из (27) и (30) получим систему уравнений:

$$j\omega m_e\dot{x}_e^{\sim} + b_e\dot{x}_e^{\sim} - \frac{j}{\omega}k_e\dot{x}_e^{\sim} = F_e + qb_a\dot{x}_a^{\sim},$$

$$j\omega m_a\dot{x}_a^{\sim} + b_a\dot{x}_a^{\sim} - \frac{j}{\omega}k_a\dot{x}_a^{\sim} = qb_e\dot{x}_e^{\sim}.$$

Принимая во внимание (29), положим

$$q_m = q\frac{m_a\dot{x}_a^0}{m_e\dot{x}_e^0}e^{j(\varphi_a-\varphi_e)};\quad q_k = q\frac{k_a\dot{x}_a^0}{k_e\dot{x}_e^0}e^{j(\varphi_a-\varphi_e)},$$

$$m_e(1+q_m) = m_{e(q)};\quad k_e(1+q_k) = k_{e(q)},$$

$$b_e(1-q^2) = b_{e(q)}.$$

Тогда, определяя из второго уравнения системы (31) силу трен $b_a\dot{x}_a^{\sim}$ и вставляя полученное выражение в первое уравнение этой с стемы, получим

$$m_{e(q)}\ddot{x}_e^{\sim} + b_{e(q)}\dot{x}_e^{\sim} + k_{e(q)}x_e^{\sim} = F_e^{\sim}.$$

Сопоставление (24) с формулой (35) показывает, что активно связанн колебания электронов совершаются так, как если бы масса электро приобрела значение $m_{e(q)}$, коэффициент квазиупругой связи получ значение $k_{e(q)}$, а коэффициент трения электрона стал равен величи $b_{e(q)}$. При этом индекс (q) здесь и в последующем означает, что значен указанных параметров зависит от величины коэффициента активной с зи q.

Однако рассматривая равенства (32), мы видим, что в общем случ величины q_m и q_k являются периодическими функциями времени, в теч ние которого величины φ_a и φ_e могут сильно меняться. Отсюда види что активная связь между колеблющимися электронами и колеблющ мися массами газа в общем случае не приводит к устойчивым колебания Однако следует учесть, что колебания электронов, а также и колебан акустических масс газа и разряде все же в действительности носят нел нейный характер и что такая нелинейность может приводить к «самово буждению» колебательных процессов в разряде ([3], стр. 382). Поэто следует заключить, что вполне возможен случай такой синхронизац электронных и акустических колебаний в разряде, когда выполняет условие:

$$\Delta\varphi = \varphi_a - \varphi_e = 2\pi p \qquad (p = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots).$$

В этом случае q_m и q_k будут иметь действительные положительн значения

$$q_m = q\frac{m_a\dot{x}_a^0}{m_e\dot{x}_e^0} \quad \text{и} \quad q_k = q\frac{k_a\dot{x}_a^0}{k_e\dot{x}_e^0}.$$

В дальнейшем мы будем подразумевать под названием «активно св занные электронные колебания» колебания, которые описываются ура нением (35) при действительном значении коэффициентов q_m и q_k, опр деляемых формулами (37).

При отсутствии внешней силы, т. е. когда $F_e^{\sim} = 0$, из (24) получае

$$m_e\ddot{x}_e^{\sim} + b_e\dot{x}_e^{\sim} + k_e x_e = 0.$$

о уравнение описывает свободные колебания несвязанных электронов, руговая частота которых

$$\omega_e = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{\gamma_e^2}{\omega_0^2}}, \tag{39}$$

е γ_e — коэффициент затухания, определяемый формулами (20) и (22), ω_0 — собственная круговая частота несвязанных электронных колебаний без трения, которая, согласно Лэнгмюру [2], равна

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k_e}{m_e}} = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_e}{m_e}}. \tag{40}$$

Полагая в (35) $F_e^{\sim} = 0$, найдем, что уравнение свободных активно вязанных колебаний электронов будет иметь вид:

$$m_{e(q)}\ddot{x}_e^{\sim} + b_{e(q)}\dot{x}_e^{\sim} + k_{e(q)}x_e^{\sim} = 0. \tag{41}$$

бозначим через $\gamma_{e(q)}$ коэффициент затухания таких колебаний, который удет равен

$$\gamma_{e(q)} = \frac{b_e}{m_e}\frac{1-q^2}{1+q_m} = \frac{2}{\tau_{e(q)}}, \tag{42}$$

е $\tau_{e(q)}$ — время затухания активно связанных колебаний. Круговую же астоту свободных активно связанных колебаний электронов обозначим рез $\omega_{e(q)}$. Эта частота будет, очевидно, равна

$$\omega_{e(q)} = \omega_0 \sqrt{1 - \frac{\gamma_{e(q)}^2}{4\omega_0^2}} \sqrt{\frac{1+q_k}{1+q_m}}. \tag{43}$$

онцентрация электронов в обычных типах разряда при не слишком льших силах тока имеет порядок $n_e \sim 10^{12}$. Согласно (40) этому соответствует частота $\omega_0 \sim 5 \cdot 10^{10}$. Согласно же (39) такие колебания возможны, если $\gamma_e / 2\omega_0 = b_e / 2m_e\omega_0 < 1$, т. е. согласно (21) $w'_e / \omega_0 \lambda_e < 1$. епловая скорость электронов в разряде $w'_e \sim 10^7 - 10^8$ [*см*] [*сек*]$^{-1}$. тсюда видно, что свободные несвязанные колебания электронов возможны лишь при свободных пробегах электронов $\lambda_e > 10^{-3} - 10^{-2}$ *см*, е. при давлениях газа меньших 10 *мм* рт. ст. При наличии же ктивной связи, при достаточно больших величинах q_m свободные колебания возможны и при давлениях газа, близких к атмосферному, так ак при $q_m \gg 1$, согласно (42), $\gamma_{e(q)} \to 0$. При этом, так как $q \leqslant 1$; $_a \gg m_e$; $k_a \ll k_e$; $\dot{x}_a^0 \ll \dot{x}_e^0$, то согласно (32) $q_k \ll 1$. Поэтому круговая астота свободных активно связанных электронных колебаний приблительно будет определяться соотношением:

$$\omega_{e(q)} = \frac{\omega_0}{\sqrt{q_m}}. \tag{44}$$

Для того чтобы оценить возможное значение частот активно связанных электронных колебаний $\omega_{e(q)}$ заметим следующее. Согласно (30) при свободных колебаниях мплитуда скорости смещения частицы связана с амплитудой самого смещения выражениями

$$\dot{x}_e^0 = \omega_{e(q)} x_e^0; \quad \dot{x}_a^0 = \omega_{e(q)} x_a^0. \tag{45}$$

ероятной верхней границей амплитуды смещения электрона следует считать расстояние между наблюдаемыми в зоне разряда физическими неоднородностями, каковыми вляются «страты», расстояние между границами которых имеет величину 0,1 *см*.

Поэтому в (45) положим $x_e^0 \sim 0{,}05$ *см*. С другой стороны, для того чтобы электр ский ток активно связанных электронных колебаний мог приводить к появле в разрядном промежутке возбужденных молекул и электронно-ионных пар, н чтобы температура электронов в зоне такого тока достигала значения $T'_{e(q)} \geqslant 10$ Электронной температуре $T_e \sim 10000°$K в зоне разряда постоянного тока в азоте ответствует величина направленной скорости электронов $v_e \approx 10^6$ [*см*] [*сек*]$^{-1}$. Поэто если в (45) положить также $\dot{x}_e^0 = 10^6$ [*см*] [*сек*]$^{-1}$, получим $\omega_{e(q)} = 2\pi\nu_{e(q)} = 2 \cdot 10^7$ $\nu_{e(q)} = 3 \cdot 10^6$ *гц*. Очевидно, при частотах $\nu_{e(q)} < 3 \cdot 10^6$ *гц* также возможны акти связанные электронные колебания, хотя и менее эффективные в отношении возб дения и ионизации молекул. Для скорости колебания акустических масс в зоне ряда можно принять, например, величину $\dot{x}_a^0 \sim 10^4$ [*см*] [*сек*]$^{-1}$, несколько мены скорости звука в газе. Тогда, согласно (45), получим для частоты $\omega_{e(q)} \sim 2 \cdot 10^7$, чение $x_a^0 \sim 10^{-3}$ [*см*]. Найдем также, что отношение амплитуд $\dot{x}_a^0 / \dot{x}_e^0 \sim 10^{-2}$. Подс ляя, далее, в (44) $\omega_0 = 5 \cdot 10^{10}$; $\omega_{e(q)} = 2 \cdot 10^7$, получим $q_m = 6{,}25 \cdot 10^6$. Тогда из при значении $q \to 1$ получим $m_a / m_e = 6 \cdot 10^8$. С другой стороны, отношение m_a может быть положено равным

$$\frac{m_a}{m_e} = \frac{\mu_a}{\mu_e} \frac{n_a}{n_e} \psi_{(q)},$$

где μ_a — молярный вес молекул газа, μ_e — молярный вес электрона, n_a — концен ция молекул газа, n_e — концентрация электронов в зоне разряда, $\psi_{(q)}$ — «коэф циент вовлечения» молекул газа в активно связанные колебания, т. е. отноше среднего числа колеблющихся молекул к общему числу молекул в зоне разря Подставляя в (40) $\mu_a = 30$ (для воздуха), $\mu_e = {}^1/_{1839}$; $n_a = 3 \cdot 10^{19}$, $n_e = 10^{12}$; $m_a/m_e = 6{,}25 \cdot 10^3$, получим $\psi_{(q)} = 3 \cdot 10^{-4}$. Таким образом мы получаем наглядное предс ление о всех величинах, определяющих колебания электронов, активно связан с колебаниями акустических масс.

Рассматривая уравнение (35), следует заметить, что, когда пери внешней силы $F_e^{\sim}$ приближается к частоте $\omega_{e(q)}$, активно связанн электронные колебания должны приобретать резонансный характер. В эт случае в рассматриваемой колебательной системе могут накапливать значительные запасы энергии, сосредоточенной как в электронном га так и в акустических массах. При снятии внешнего потенциала с разря ного промежутка эта запасенная энергия, естественно, должна расс ваться. Но, так как коэффициент затухания $\gamma_{e(q)}$ и декремент колебательн системы, равный

$$\vartheta_{e(q)} = \frac{1}{\tau_{e(q)} \nu_{e(q)}}, \qquad (4$$

могут быть достаточно малы, активно связанные колебания электрон могут продолжаться некоторое время и после снятия внешнего потенциал питавшего разряд.

Принимая во внимание (22) и (21) и подставляя в (42) для $n = 3 \cdot 10^1$ $T'_{e(q)} = 10000°$ K значения $\lambda_e = 0{,}5 \cdot 10^{-4}$, $w'_{e(q)} = 6 \cdot 10^7$ и $q_m = 6{,}25 \cdot 10^6$, получ значение времени затухания свободных активно связанных колебаний равным $\tau_{e(q)} = 0{,}5 \cdot 10^{-5} / (1 - q^2)$. Если, например, $q = 0{,}95$, то $\tau_{e(q)} = 5 \cdot 10^{-5}$ сек. Подставляя значение $\tau_{e(q)}$ в (47), а также полагая $\nu_{e(q)} = 3 \cdot 10^6$, получим $\vartheta_{e(q)} = {}^1/_{150}$. Та значение величины $\vartheta_{e(q)}$ означает, что после прекращения действия внешней си активно связанные колебания продолжаются около 150 раз, прежде чем их ампли да затухает в e раз.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЦЕПИ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ МОЛЕКУЛ В РАЗРЯДЕ

Известно, что при малых давлениях газа энергия излучения разряд прежде чем выйти за пределы разрядной зоны, может некоторое вре блуждать внутри плазмы разряда, передаваясь от одних молекул к др

н. Это явление должно быть отнесено к случаю энергетических цепей, как здесь энергия, теряемая одними молекулами в виде фотонов, по-щается другими невозбужденными молекулами, которые при этом при-ят в возбужденное состояние.

При больших давлениях газа лишь малая часть энергии возбужденных екул переходит в излучения, так как при ударах второго рода проис-ит превращение энергии электронного возбуждения молекул в энергию поступательного и колебательного движения. Обычно принято считать, эта энергия в большей своей массе рассеивается в виде тепла, т. е. те-ется бесполезно для энергетического баланса разряда. Но это может ть место лишь тогда, когда распространение энергии, отдаваемой воз-кденными молекулами при ударах второго рода, в зоне разряда осущест-ется только за счет теплопередачи, сопровождаемой диффузионным жением молекул во все стороны от той точки, в которой произошел ментарный акт удара второго рода. В том же случае, когда энергия, яемая в колебательном разряде возбужденными молекулами в результа-ударов второго рода, делается источником возникновения акустиче-их волн, возможна передача этой энергии процессу возбуждения моле-л, т. е. возможно возникновение энергетических цепей.

Покажем прежде всего, что скорость распространения энергии, теря-ой возбужденными молекулами, за счет распространения акустиче-их волн, может значительно превосходить скорость распространения этой ергии за счет диффузионных процессов теплопередачи.

В самом деле, пусть мощность, выделяемая на единице длины разряд-i зоны, равна W. Это значит, что через единицу поверхности стенки раз-ной трубки ежесекундно передается в окружающее пространство $2\pi\rho$ ватт энергии, где ρ—радиус трубки. Будем условно считать, что энергия приносится к стенкам молекулами, находящимися около оси рядной зоны и движущимися к стенкам без столкновений со средней оростью u. Тогда, согласно формуле Кнудсена (см. [8]), число ударов екул об единицу поверхности стенки равно $nu/4$, где n — средняя кон-трация молекул газа в зоне разряда. Каждая такая молекула перене-к стенке количество тепла, равное $\frac{C_v}{N_A}(T_0 - T_c)$, где C_v — молярная плоемкость рассматриваемых молекул, N_A — число Авогадро, T_0 — абсо-тная температура вблизи оси рязряда, T_c — абсолютная температура стенки. Отсюда, очевидно, получим равенство

$$0{,}24\,\frac{W}{2\pi\rho} = C_v\,(T_0 - T_c)\,\frac{un}{N_A\cdot 4}\,. \tag{48}$$

Полагая $W = 10$ [ватт] [сек.]; $\rho = 0{,}25$; $(T_0 - T_c) = 10^3$ [9], $n = \frac{N_A}{2\cdot 10^5}$; $= 5$ *кал/моль*$^{-1}$, получим $u = 3\cdot 10^2$ *см/сек*$^{-1}$. Эта величина примерно 100 раз меньше скорости распространения звука в газе. Отсюда и дует, что акустические волны, если они возникают в зоне разряда, гут передавать энергию, теряемую возбужденными молекулами при арах второго рода, значительно быстрее, чем это происходит в процессе ффузии молекул от горячих участков разрядной зоны к стенкам.

Для того чтобы выяснить, как сказывается наличие указанных энер-тических цепей на энергетическом балансе разряда, будем рассуждать едующим образом.

Согласно формуле (44) работы [4], энергия, расходуемая электронами на ектронное возбуждение молекул, входит составной частью в среднюю ергию $\bar{\varepsilon}$, теряемую электронами на расстоянии λ_e. Наличие активной свя-между колеблющимися электронами и акустическими массами означает, о часть энергии, отдаваемой электронами газу, возвращается обратно

электронам. Это, в свою очередь, равносильно тому, что энергия $\bar{\varepsilon}$ тепе отдается уже на большем расстоянии, которое мы обозначим через $\lambda_{e(}$ Поэтому, если средние скорости направленного и теплового движения эл ктронов при активно связанных колебаниях имеют то же значение, как при несвязанных колебаниях, можно в формулах (22), (23) заменить на $\lambda_{e(q)}$ и получить для коэффициента трения электрона при активно св занных колебаниях выражения

$$b_{e(q)} = \frac{2m_e w_e'}{\lambda_{e(q)}} = \frac{\bar{\varepsilon}\zeta}{v_e' \lambda_{e(q)}}. \quad (4$$

Сопоставив (22), (34), (48), получим

$$\lambda_{e(q)} = \frac{\lambda_e}{1 - q^2}. \quad (5$$

При несвязанных колебаниях электрона скорость столкновений электр нов на единице длины разрядной зоны, при которых отдается энергия определяется равенством (17). При активно связанных колебаниях соо ветствующая скорость отдачи энергии будет

$$z_{(q)}' = \pi\rho^2 \frac{w_e'}{\lambda_{e(q)}} n_e. \quad (5$$

Эффективная мощность, выделяемая в разряде при активно связанн колебаниях, будет равна

$$W_{(q)}' = z_{(q)}' \bar{\varepsilon} = z'\bar{\varepsilon}(1 - q^2) = W'(1 - q^2). \quad (5$$

К аналогичному выводу мы придем, если заменим в формуле (25) на $b_{e(q)}$

$$W_{(q)}' = \pi\rho^2 n_e b_{e(q)} v_e'^2 = W'(1 - q^2). \quad (5$$

Таким образом мы видим, что наличие активной связи между элек ронами и акустическими колебаниями приводит к уменьшению энерги расходуемой на поддержание электрического разряда, и тем больш чем больше коэффициент активной связи q. При этом так снижение будет происходить за счет снижения эффективной напряже ности поля в разряде. Это видно из следующего. При несвязанных к лебаниях напряженность поля в колебательном разряде, эквивалентн разряду постоянного тока, будет, согласно равенствам (18) и равенств (13) работы [4],

$$E' = \frac{\sqrt{6\varkappa}\, kT_e'}{e\lambda_e}. \quad (5$$

Если эффективная электронная температура при активно связанн колебаниях сохраняет значение

$$T_{e(q)}' = T_e', \quad (5$$

то, заменяя в (53) λ_e на $\lambda_{e(q)}$, найдем, что эффективная напряженность пол в разряде при активно связанных колебаниях будет равна:

$$E_{(q)}' = \frac{\sqrt{6\varkappa} k T_{e(q)}'}{e\lambda_{e(q)}} = E'(1 - q^2). \quad (5$$

Равенство электронных температур при равенстве эффективных сил ток означает, что на данном промежутке разряда поддерживается равная ко центрация возбужденных частиц, т. е. электронно-ионных пар и электро

возбужденных молекул. Но если при активно связанных колебаниях поддержания такого разряда требуется уже меньший расход мощно-, это значит, что «энергетический выход возбуждения», т. е. число воз-кденных молекул, возникающих на единицу расходуемой в разряде энер-ii, при активно связанных колебаниях возрастает.

Обозначим энергетический выход возбужденных частиц в колебатель-и разряде при несвязанных колебаниях через α, а энергетический вы-(при активно связанных колебаниях через $\alpha_{(q)}$.

Тда очевидно

$$\alpha_{(q)} = \frac{\alpha}{1 - q^2}. \tag{57}$$

ругой стороны, рассматривая регенерацию энергии при активно связан-х колебаниях электронов как энергетическую цепь, мы можем поло-ть, что при равном расходе энергии энергетический выход возбужден-х частиц прямо пропорционален скорости возбуждения, т. е. длине цепи. означая длину цепи через $\nu_{(q)}$ получим

$$\alpha_{(q)} = \alpha\nu_{(q)}. \tag{58}$$

к как рассматриваемая энергетическая цепь является цепью затухаю-й, $\nu_{(q)}$ определяется [10] равенством:

$$\nu_{(q)} = \frac{1}{1-\omega_{(q)}}, \tag{59}$$

е $\omega_{(q)}$ — математическое ожидание регенерации возбужденных частиц ходе развития цепного процесса. Сопоставляя (57), (58) и (59), найдем, о математическое ожидание регенерации активных (возбужденных) стиц $\omega_{(q)}$ будет равно квадрату коэффициента активной связи q, т. е.

$$\omega_{(q)} = q^2. \tag{60}$$

метим также, что с термодинамической точки зрения наличие энерге-ческих цепей при возбуждении молекул в разряде может рассматривать-как наличие некоторого обратимого цикла, регенерирующего тепло, деляющееся в зоне разряда, в полезную работу. В этом случае на ма-матическое ожидание регенерации энергии $\omega_{(q)}$ можно смотреть как на эффициент полезного действия такого цикла. Составить представление еличине этого коэффициента можно на основе следующих соображений.

При колебательном движении электронов скорость их возрастает по которому периодическому закону, причем эта скорость достигает ма-имального значения в момент времени, когда электроны оказываются изкими к своему положению равновесия в квазинейтральной плазме. этот момент должно происходить преимущественно возбуждение моле-л, которые будут приходить в электронно-возбужденное состояние. следующие же столкновения таких электронно-возбужденных молекул другими молекулами газа приводят к появлению в газе быстрых моле-л. Если средняя энергия молекул газа ε, а энергия, теряемая возбу-денными молекулами ε^*, то можно считать, что в результате отдачи энер-и происходит местный нагрев газа от его средней температуры T до мпературы T^*, причем $T^*/T = \varepsilon^*/\varepsilon$. Этот процесс можно рассматривать к изохорическое нагревание газа, при котором на моль газа приходится личество тепла, равное $\Delta Q_1 = C_v (T^* - T)$, где C_v — молярная тепло-кость газа, при постоянном объеме $\sim {}^5/_2 R$.

За таким скачком температуры следует возникновение акустической лны. При этом, если устанавливается активная связь между колебани-ми акустических масс и колебаниями электронов, работа адиабатиче-

ского расширения газа в акустической волне делается источником эн гии колебания электронов. Эта работа равна $\Delta A_1 = C_v (T^* - T)$. Для зав шения цикла вернем газ к первоначальному молярному объему, сжав от молярного объема v^*, который он приобретает в результате указанн адиабатического расширения, до объема v. Этот процесс можно расс тривать как процесс изотермический, так что работа такого сжатия, вы жающая рассеяние энергии, будет равна $\Delta A_2 = RT \ln (v/v^*)$. Замеч что $v/v^* = (T/T^*)^{1/(k-1)}$, где $k = C_p/C_v = 1{,}4$ найдем, что коэффициент пол ного действия рассматриваемого цикла будет равен

$$\eta_{(q)} = \omega_{(q)} = \frac{\Delta A_1 + \Delta A_2}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{T}{T^*} \frac{\ln (T^*/T)}{1-(T/T^*)}. \quad (6$$

При $T^* \to T$, $\eta_{(q)} \to 0$. Если же $T^* \gg T$

$$\eta_{(q)} = \omega_{(q)} = 1 - \frac{T}{T^*} \ln \frac{T^*}{T}. \quad (6$$

Как видно, $\eta_{(q)}$ меньше коэффициента полезного действия цикла Кар $\eta = 1-(T/T^*)$. Так как при $T^* > T \ln(T^*/T) \ll T^*/T$, то $\eta_{(q)} = \omega_{(q)} \to 1$ и согла но (59) и коэффициент активной связи $q \to 1$. Это указывает на возможно возникновения в зоне разряда таких активно связанных колебаний эле тронов, при которых возбуждение молекул требует меньшего расхо энергии, чем в обычных типах разряда.

Рассмотрим следующий пример. Заметим, что при наличии активной связи ср няя температура газа не должна сильно повышаться. Положим $T = 300°$ K, что д $\varepsilon = 900$ *кал/моль* $= 0{,}04$ eV/молекулу. Энергия же, теряемая электронно-воз жденной молекулой при ударе второго рода, имеет порядок $\varepsilon^* = 10 - 15$ eV/молеку Тогда для предельного случая можно положить $T^*/T = \varepsilon^*/\varepsilon \sim 250$. При больш же рассеянии энергии $T^*/T < \varepsilon^*/\varepsilon$. Поэтому, подставляя различные вероятные з чения T^*/T в (61) и принимая во внимание (59) и (60), получим

T^*/T	50	40	30	20	10	5	3	2
$\omega_{(q)}$	0,92	0,90	0,87	0,84	0,75	0,60	0,45	0,31
q	0,96	0,95	0,93	0,92	0,86	0,77	0,67	0,55
$\nu_{(q)}$	12,5	10	7,7	6,3	4	2,5	1,8	1,45.

ВЫВОДЫ

1. Мощность, расходуемая на единице длины разрядной зоны в разря постоянного тока, может быть представлена выражением, справедлив для любого проводника, который характеризуется определенным омич ским сопротивлением. При этом можно установить связь между омическ сопротивлением разрядного промежутка и коэффициентом трения движ щихся в разряде электронов.

2. «Эффективное значение» коэффициента трения колеблющихся эле тронов может быть приравнено коэффициенту их трения при поступате ном движении в разряде.

3. Выделение энергии при колебаниях электронов может служить и точником возникновения колебаний акустических масс в зоне разряд Колебания же акустических масс в разряде могут поддерживать колеб ния электронов. Такого рода колебания могут быть названы «активн связанными колебаниями» электронов и акустических масс в разряд

4. Обмен энергией между электронами и акустическими массами пр активно связанных колебаниях может рассматриваться как энергет ческая цепь при возбуждении молекул в разряде. При возникновени энергетических цепей в разряде число образующихся в разряде возбужде ных молекул на единицу расходуемой энергии должно увеличиваться

Технологический институт легкой промышленности им. Л. М. Кагановича Москва

Поступила 29.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

R. Rüdenberg, Elektrische Schaltvorgänge, Berlin, 1933, стр. 559—575.
А. Энгель и М. Штенбек, Физика и техника электрического разряда в газах, ОНТИ, М.—Л., 1935, т. I, стр. 207—211.
В. Л. Грановский, Электрический ток в газе, т. I. ГИТТЛ, М.—Л., 1952, стр. 374—382.
С. С. Васильев, Журн. физ. химии, 26, 1577, 1952.
I. Langmuir, Proc. Nat. Acad. Am., 14, 634, 1936.
А. А. Власов, Уч. зап. МГУ, 75, кн. 2, ч. 1, 1945.
А. Унзольд, Физика звездных атмосфер, ИИЛ, М., 1949.
К. Ф. Герцфельд, Кинетическая теория материи, ОНТИ НКТП СССР, 1935, стр. 21.
С. С. Васильев, Вестн. Моск. ун-та, № 12, 63, 1947
С. С. Васильев, Журн. физ. химии, 26, 1033, 1952.

ПРИБЛИЖЕННЫЙ МЕТОД РАСЧЕТА КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРА И ДАВЛЕНИЙ

М. Х. Карапетьянц

1. Критические параметры относятся к числу важнейших физ химических констант. Располагая ими, можно оценить значения различ свойств веществ в газообразном и жидком состояниях и на кривой ра весия жидкость — пар как в одно-, так и в многокомпонентных систе Если при этом учесть, что определение критических констант явля задачей сложной (это косвенно подтверждается что достаточно надежные их значения известны м чем для 100 веществ), то становится понятным н чие большого числа закономерностей, предложен для расчета этих свойств (см., например, [1]).

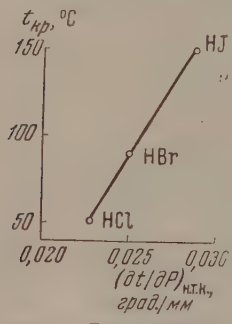


Рис. 1. Взаимосвязь между критическими температурами (°C) и коэффициентами $(\partial t/\partial P)_{н.т.к.}$ (*град/мм* рт. ст.) в ряду HX (X = Cl Br, J)

В настоящей статье для вычисления значе критических температур предлагается воспользов ся линейным соотношением

$$G'' \approx AG' + B$$

(отвечающим частному случаю одного из шести ра описанных методов сравнительного расчета разл ных свойств [2]) в виде зависимости

$$t_{кр} \approx A\left(\frac{\partial t}{\partial P}\right)_{н.\,т.\,к.} + B,$$

в которой для ряда родственных веществ сопос ляются критические температуры и коэффициенты, рактеризующие изменение температуры кипения з веществ с давлением в нормальной точке кипени

На рис. 1—3 уравнение (2) иллюстрируется тремя примерами.

Необходимые для построения чертежей величины $t_{кр}$ были заимс ваны из сводки [3]. Значения $\partial t/\partial P$ вычислены на основании эксперимента ных данных, почерпнутых из [4] и [5], причем использованы средние з чения из найденных графическим дифференцированием зависимости т пературы кипения от давления и аналитически — при помощи уравне

$$\frac{\partial t}{\partial P} = -\frac{T^2}{2{,}303 \cdot \operatorname{tg}\alpha \cdot 760},$$

в котором T — нормальная температура кипения (°K) и $\operatorname{tg}\alpha$ определ наклон прямой в координатах $\lg P - T^{-1}$.

Принимая во внимание недостаточную надежность значений $t_{кр}$ и ∂t для некоторых из веществ, представленных на рис. 1—3, совпадени уравнением (2), отражающим параллелизм изменения величин $\partial t/\partial P$ $t_{кр}$ в ряду сходных веществ, следует признать удовлетворительны

2. Ограниченное количество значений $t_{кр}$ для неорганических веще не позволяет в настоящее время широко применять для них уравнение (

Иначе обстоит дело с органическими соединениями, особенно с уг водородами. Если учесть и существенное промышленное значение посл

* В дальнейшем индекс н. т. к., как правило, опущен.

к, то станет понятным, почему все известные в литературе уравнения для числения критических температур были рекомендованы именно для них. и этом почти все уравнения были предложены н-алканов (это единственный ряд веществ, которого значения $t_{кр}$ определены для больго числа соединений). Достаточно указать на что лишь за последние 7—8 лет было опублиано более 20 работ, посвященных критическим раметрам н-алканов [6—27]; в некоторых из к описаны приближенные уравнения, связающие значения $t_{кр}$ и $P_{кр}$.

Для гомологических рядов углеводородов авнение (2) приводит к более надежным результам, чем для неорганических соединений. Это, видимому, объясняется тем, что величины $t_{кр}$ $\partial t/\partial P$ относятся к числу свойств, сходство изчения которых для родственных веществ осоно велико именно в гомологических рядах; кно также и то, что $\partial t/\partial P$ для многих углеородов известны с большой точностью.

Для углеводородов уравнение (2) в общем случае должно приводить к несколько более точным ультатам, чем приближенное уравнение

$$t_{кр} \approx AP_{кр} + B, \qquad (4)$$

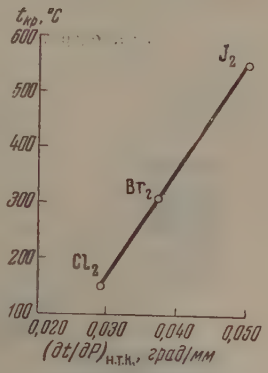
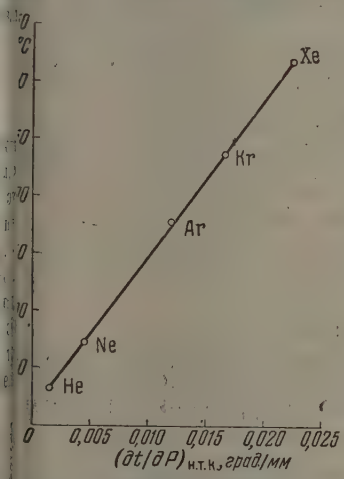


Рис. 2. Взаимосвязь между критическими температурами (°C) и коэффициентами ($\partial t/\partial P$) н. т. к. (*град/мм* рт. ст.) для Cl_2, Br_2 и J_2

орое было применено ранее для вычисления значений $t_{кр}$ углеводоро- в нескольких гомологических рядов [26] и которое также является лой из частных зависимостей вида (1); дело в том, что на точность вычисления по уравнению (4) накладывается недостаточная надежность значений $t_{кр}$ и $P_{кр}$. Очевидно, гомологические ряды представляют и тот дополнительный интерес, что для них наряду с (2) применимо уравнение

$$P_{кр} \approx A(\partial t/\partial P) + B, \qquad (5)$$

так как ход $P_{кр}$ — n- и $t_{кр}$ — n-кривых (n — число атомов углерода) хотя и антибатен, но тождественен*.



. 3. Взаимосвязь между кри- ескими температурами (C°) и эффициентами ($\partial t/\partial P$) н. т. к. *д/мм* рт. ст.) для инертных газов

Уравнения вида (2), (4) и (5), разумеется, можно было бы использовать и для других гомологических рядов, например для н-силанов, однако отсутствие необходимых экспериментальных данных пока не позволяет это осуществить.

3. Обратимся к применению уравнения (2). В табл. 1 результаты вычисления величин $t_{кр}$ для различных углеводородов нескольких гомологических рядов сопоставлены с экспериментальными данными. Здесь же приведены значения коэффициентов и B уравнения (2). Значения $t_{кр}$ и $\partial t/\partial P$ заимствованы из справной литературы [3, 28, 29]. Среднее отклонение вычисленных

* Напомним, что отличие от $t_{кр}$, $P_{кр}$ и $\partial t/\partial P$, значения которых в гомологических ах изменяются медленнее n, критический объем относится к свойствам, которые, — и не учитывать первые члены ряда, — можно приближенно считать линейной функ- й n. Последнее обстоятельство отражается, в частности, в том, что $(V_{кр})_{II}-(V_{кр})_{I}$ — мые отличаются равномерным расположением точек.

Таблица

Сопоставление экспериментальных и вычисленных по уравнению (2) значени критических температур в некоторых гомологических рядах углеводородов

Углеводород	Формула	$t_{кр}$, °C эксперим.	$t_{кр}$, °C вычисл.	Δ, °C (выч.—эксп
н-Алканы; $A = 11\,340$, $B = -240,85$				
Пропан	C_3H_8	96,81	97,08	+0,27
Бутан	C_4H_{10}	152,01	152,07	+0,06
Пентан	C_5H_{12}	196,62	196,42	—0,20
Гексан	C_6H_{14}	234,7	234,38	—0,32
Гептан	C_7H_{16}	267,01	267,18	+0,17
Октан	C_8H_{18}	296,2	296,44	+0,24
2-Метилалканы; $A = 11450$; $B = -249,2$				
2-Метилбутан	C_5H_{12}	187,8	187,7	—0,1
2-Метилпентан	C_6H_{14}	224,9	225,0	+0,1
2-Метилгексан	C_7H_{16}	257,9	258,1	+0,2
2-Метилгептан	C_8H_{18}	288	288,0	0,0
3-Метилалканы; $A = 11400$, $B = -247,0$				
3-Метилпентан	C_6H_{14}	231,5	231,4	—0,1
3-Метилгексан	C_7H_{16}	262,4	262,9	+0,5
3-Метилгептан	C_8H_{18}	292	291,8	—0,2
2,2-Диметилалканы; $A = 11600$, $B = -261,2$				
2,2-Диметилбутан	C_6H_{14}	216,2	216,4	+0,2
2,2-Диметилпентан	C_7H_{16}	247,7	247,5	—0,2
2,2-Диметилгексан	C_8H_{18}	278,5	278,2	—0,3
2,3-Диметилалканы; $A = 11800$, $B = -264,4$				
2,3-Диметилпентан	C_7H_{16}	264,6	264,5	—0,1
2,3-Диметилгексан	C_8H_{18}	293	293,0	0,0
1-Алкены; $A = 12100$; $B = -258,2$				
1-Пропен	C_3H_6	91,76	91,5	—0,26
1-Пентен	C_5H_{10}	201	201,0	0,0
1-Гексен	C_6H_{12}	243,5	243,8	+0,3
н-Алкилбензолы; $A = 8800$; $B = -87$				
Толуол	C_7H_8	320,6	320,4	—0,2
Этилбензол	C_8H_{10}	346,4	344,0	—2,4
н-Пропилбензол	C_9H_{12}	365,6	365,6	0,0
1-Алкины; $A = 10000$; $B = -169,8$				
1-Пропин	C_3H_4	127,9	128,2	+0,3
1-Бутин	C_4H_6	190,5	190,2	—0,3
1-Пентин	C_5H_8	220,3	220,2	—0,1

значений $t_{кр}$ от экспериментальных величин для 26 различн углеводородов, — если исключить этилбензол, — несколько более 0,1 О достаточной надежности вычислений по уравнению (2) можно суди в частности, по н-алканам, для которых в ряду C_3H_8 — C_8H_{18} это урав ние дает расхождение с экспериментальными данными в 0,21° (см. табл и рис. 4).

Для сравнения укажем, что уравнения, предложенные в работах [6], [13] и [18], дают средние отклонения соответственно в 0,25° (C_5—C_8); 0,5° (C_1—C_1) и 0,6° (C_4—C_8)*.

Поэтому уравнение (2) можно применить для вычисления приближенных значений $t_{кр}$ ряда изученных углеводородов, а также для уточнения значений для отдельных веществ, что и было осуществлено автором в связи с необходимостью располагать этими величинами для оценки температурной зависимости теплот испарения.

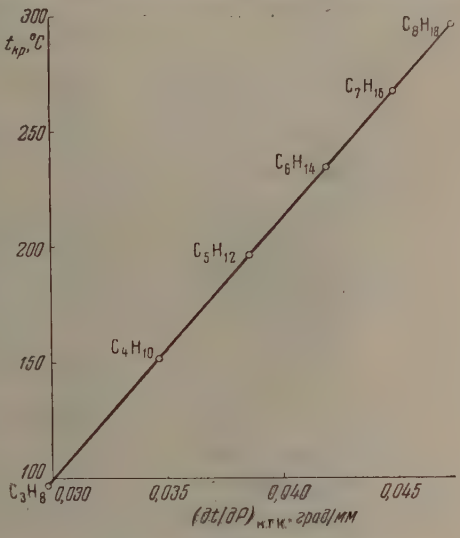


Рис. 4. Взаимосвязь между критическими температурами (°C) и коэффициентами $(\partial t/\partial P)_{н.т.к.}$ (*град/мм* рт. ст.) для некоторых н-алканов

Значения $t_{кр}$, вычисленные по уравнению (2), собраны в табл. 2. В нее включены также коэффициенты $\partial t/\partial P$. Это сделано не столько потому, что постоянные необходимы для вычисления значений $t_{кр}$ по рассматриваемому методу, сколько потому, что они представляют самостоятельный интерес, будучи одной из важных физико-химических констант жидкостей**.

Для высших 2-метилалканов, 3-метилалканов, 2, 2-диметилалканов, 2,3-диметилалканов, 1-алкенов и 1-алкинов зависимость давления насыщенного пара от температуры не изучена; поэтому значения $\partial t/\partial P$ для них неизвестны. Они были вычислены при помощи одного из вариантов другого метода сравнительного расчета, в котором сопоставляется данное свойство в двух рядах сходных соединений [2, 32] и которому отвечает приближенно уравнение

$$G_{II} \approx AG_{I} + B. \qquad (6)$$

Это уравнение для рассматриваемого частного случая примет вид

$$\left(\frac{\partial t}{\partial P}\right)_{II} \approx A\left(\frac{\partial t}{\partial P}\right)_{I} + B. \qquad (7)$$

* Перед сдачей настоящей статьи в печать автор познакомился с работой ван-Хекке [30], в которой для расчета критических температур органических веществ также предлагается уравнение (2). Однако ван-Хекке рекомендует значения коэффициентов A и B для целого класса соединений (например, для всех алканов, для всех алкенов и т. д.). Хотя это позволяет охватить одним уравнением большое число веществ, однако точность такого охвата мала. Так, для алканов среднее отклонение составляет 2,5° (что значительно превышает погрешность экспериментальных значений $t_{кр}$), причем для н-алканов C_3H_8— C_8H_{18} вычисленные результаты оказываются преуменьшенными на 5,3°. Лишь для 21 вещества из 124 рассмотренных расхождение меньше 1°. Следует отметить, кроме того, что ван-Хекке, как, впрочем, и авторы некоторых других работ, к сожалению, выражает отклонение рассчитанных значений критических температур от экспериментальных величин не в градусах, а в процентах. Такой способ оценки точности не может свидетельствовать о надежности уравнений для вычисления критических температур, так как последняя относится к свойствам, точность значений которых характеризуется абсолютной ошибкой.

** Кроме того, располагая этим коэффициентом, можно рассчитать и некоторые другие свойства. Так, по значениям $\partial t/\partial P$ и нормальной температуры кипения при помощи приближенного уравнения Клаузиуса — Клапейрона можно оценить зависимость давления насыщенного пара от температуры, а также теплоту испарения в нормальной точке кипения. Правда, последняя величина будет несколько преувеличена, но ее можно приблизить к действительной путем введения соответствующей поправки (см., например, [31]).

Таблица 2

Приближенные значения критических температур и коэффициентов $(\partial t/\partial P)_{н.\ т.\ к.}$ для некоторых углеводородов

Углеводород	Формула	$\partial t/\partial P$ град/мм	$t_{кр}$, °C
н-Алканы			
Нонан	C_9H_{20}	0,04967*	322,4
Декан	$C_{10}H_{22}$	0,05172*	345,7
Ундекан	$C_{11}H_{24}$	0,05356*	366,5
Додекан	$C_{12}H_{26}$	0,05528*	386,0
Тридекан	$C_{13}H_{28}$	0,0568*	403,3
Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	0,0582*	419,1
Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	0,0595*	433,9
Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	0,06077*	448,3
Гептадекан	$C_{17}H_{36}$	0,0619*	461,1
Октадекан	$C_{18}H_{38}$	0,0630*	473,6
Нонадекан	$C_{19}H_{40}$	0,064*	484,9
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	0,065*	496,2
2-Метилалканы			
2-Метилоктан	C_9H_{20}	0,04922	314,2
2-Метилнонан	$C_{10}H_{22}$	0,05126	337,7
2-Метилдекан	$C_{11}H_{24}$	0,05311	358,9
2-Метилундекан	$C_{12}H_{26}$	0,05481	378,4
2-Метилдодекан	$C_{13}H_{28}$	0,05632	395,7
2-Метилтридекан	$C_{14}H_{30}$	0,05772	411,7
2-Метилтетрадекан	$C_{15}H_{32}$	0,05901	426,5
2-Метилпентадекан	$C_{16}H_{34}$	0,06028	441,0
2-Метилгексадекан	$C_{17}H_{36}$	0,06140	453,8
2-Метилгептадекан	$C_{18}H_{38}$	0,06245	466,4
2-Метилоктадекан	$C_{19}H_{40}$	0,0635	478
2-Метилнонадекан	$C_{20}H_{42}$	0,0645	489
3-Метилалканы			
3-Метилоктан	C_9H_{20}	0,04933	317,0
3-Метилнонан	$C_{10}H_{22}$	0,05132	339,6
3-Метилдекан	$C_{11}H_{24}$	0,05311	360,2
3-Метилундекан	$C_{12}H_{26}$	0,05477	379,0
3-Метилдодекан	$C_{13}H_{28}$	0,05634	396,9
3-Метилтридекан	$C_{14}H_{30}$	0,05760	411,2
3-Метилтетрадекан	$C_{15}H_{32}$	0,05887	425,7
3-Метилпентадекан	$C_{16}H_{34}$	0,06013	440,1
3-Метилгексадекан	$C_{17}H_{36}$	0,06119	452,2
3-Метилгептадекан	$C_{18}H_{38}$	0,06227	464,5
3-Метилоктадекан	$C_{19}H_{40}$	0,06323	475,4
3-Метилнонадекан	$C_{20}H_{42}$	0,0642	486,5
2,2-Диметилалканы			
2,2-Диметилгептан	C_9H_{20}	0,04878	304,5
2,2-Диметилоктан	$C_{10}H_{22}$	0,05079	328,0
2,2-Диметилнонан	$C_{11}H_{24}$	0,05260	349,0
2,2-Диметилдекан	$C_{12}H_{26}$	0,05428	368,5
2,2-Диметилундекан	$C_{13}H_{28}$	0,05586	386,8
2,2-Диметилдодекан	$C_{14}H_{30}$	0,05714	401,6
2,2-Диметилтридекан	$C_{15}H_{32}$	0,05841	416,0
2,2-Диметилтетрадекан	$C_{16}H_{34}$	0,05954	430,9
2,2-Диметилпентадекан	$C_{17}H_{36}$	0,06064	443,6
2,2-Диметилгексадекан	$C_{18}H_{38}$	0,06142	453,8
2,2-Диметилгептадекан	$C_{19}H_{40}$	0,06282	467,5
2,2-Диметилоктадекан	$C_{20}H_{42}$	0,0638	479

Таблица 2 (*продолжение*)

Углеводород	Формула	$\partial t/\partial P$ *град/мм*	$t_{кр}$, °C
2,3-Диметилоктаны			
2,3-Диметилгептан	C_9H_{20}	0,04985	325,2
2,3-Диметилоктан	$C_{10}H_{22}$	0,05202	350,8
2,3-Диметилнонан	$C_{11}H_{24}$	0,05398	374,2
2,3-Диметилдекан	$C_{12}H_{26}$	0,05580	395,4
2,3-Диметилундекан	$C_{13}H_{28}$	0,05751	414,2
2,3-Диметилдодекан	$C_{14}H_{30}$	0,05889	430,5
2,3-Диметилтридекан	$C_{15}H_{32}$	0,06027	446,8
2,3-Диметилтетрадекан	$C_{16}H_{34}$	0,06162	462,7
2,3-Диметилпентадекан	$C_{17}H_{36}$	0,06281	476,7
2,3-Диметилгексадекан	$C_{18}H_{38}$	0,06398	490,5
2,3-Диметилгептадекан	$C_{19}H_{40}$	0,06504	502,8
2,3-Диметилоктадекан	$C_{20}H_{42}$	0,06610	515,5
1-Алкены			
1-Бутен	C_4H_8	0,0336***	48,4
1-Гептен	C_7H_{14}	0,04447*	279,9
1-Октен	C_8H_{16}	0,04711*	311,8**
1-Нонен	C_9H_{18}	0,04944*	340,0
1-Децен	$C_{10}H_{20}$	0,05157*	365,8
1-Ундецен	$C_{11}H_{22}$	0,05348*	388,9
1-Додецен	$C_{12}H_{24}$	0,05522*	410,0
1-Тридецен	$C_{13}H_{26}$	0,05691	430,4
1-Тетрадецен	$C_{14}H_{28}$	0,05825	446,6
1-Пентадецен	$C_{15}H_{30}$	0,05959	462,8
1-Гексадецен	$C_{16}H_{32}$	0,06089	478,6
1-Гептадецен	$C_{17}H_{34}$	0,06206	492,7
1-Октадецен	$C_{18}H_{36}$	0,06319	506,4
1-Нонадецен	$C_{19}H_{38}$	0,06423	519,0
1-Эйкозен	$C_{20}H_{40}$	0,06525	530,9
н-Алкилбензолы			
Этилбензол	C_8H_{10}	0,04898*	344,0**
н-Бутилбензол	$C_{10}H_{14}$	0,05358*	384,5
н-Амилбензол	$C_{11}H_{16}$	0,05552	401,6
н-Гексилбензол	$C_{12}H_{18}$	0,05731	417,3
н-Гептилбензол	$C_{13}H_{20}$	0,05901	432,2
н-Октилбензол	$C_{14}H_{22}$	0,06038	444,3
н-Нонилбензол	$C_{15}H_{24}$	0,06175	456,4
н-Децилбензол	$C_{16}H_{26}$	0,06298	467,2
н-Ундецилбензол	$C_{17}H_{28}$	0,06427	478,6
1-Алкины			
1-Гексин	C_6H_{10}	0,0419	249,1
1-Гептин	C_7H_{12}	0,0449	278,8
1-Октин	C_8H_{14}	0,0475	305,4
1-Нонин	C_9H_{16}	0,0499	329,0
1-Децин	$C_{10}H_{18}$	0,0521	350,1
1-Ундецин	$C_{11}H_{20}$	0,0539	369,2
1-Додецин	$C_{12}H_{22}$	0,0557	386,8
1-Тридецин	$C_{13}H_{24}$	0,0573	403,5
1-Тетрадецин	$C_{14}H_{26}$	0,0587	416,8

* Заимствовано из [29].

** Это значение $t_{кр}$ представляется более надежным, чем рекомендованные в справочной литературе.

*** Заимствовано из [28].

Коэффициенты уравнения (7) указаны в табл. 3. При расчете по (в качестве аргумента во всех случаях были приняты значения $\partial t/\partial$ для н-алканов с тем же числом атомов углерода. Хотя подобный выбор а гумента не может дать достоверных результатов*, однако, повидимом он и не приводит к значительным ошибкам. Достаточная надежность в числения таким способом подтверждается величинами средних ошибок Δ приведенных в табл. 3 (для 38 углеводородов она составляет 0,00006 *град/мм* Об этом свидетельствует и сравнение результатов расчета с данными недав опубликованного исследования [33], в котором в числе других свойств бы измерены точные значения давления насыщенного пара нескольких углев дородов C_{16}; в табл. 4 значения $\partial t/\partial P$, рассчитанные по этим эксперимента ным данным, сопоставляются с найденными по уравнению (7).

Таблица 3

Значения постоянных *A* и *B* уравнения (7) для некоторых гомологических рядов углеводородов

Гомологический ряд	Число веществ*	$\Delta_{ср} \cdot 10^5$	Постоянные уравнения (7)	
			A	B
2-Метилалканы	5	3	0,996	—0.00025
3-Метилалканы	3	1	0,97	+0.00115
2,2-Диметилалканы	3	3	0,98	+0 00010
2,3-Диметилалканы	3	15	1,06	—0.00280
1-Алкены	10	5	1,03	—0.00170
н-Алкилбензолы	4	1	1,05	—0 00073
1-Алкины	3	4	1,03	—0 00128
н-Цикланы**	3	10	1,11	—0.0027
н-Алкилциклогексаны	4	8	1,045	+0,00005

* Первые гомологи исключены.
** Все углеродные атомы находятся в цикле.

Таблица 4

Сопоставление значений коэффициентов $(\partial t/\partial P)_{н.\ т.\ к.}$ для некоторых углеводоро дов, вычисленных по уравнению (7) и по экспериментальным данным

Углеводород	$\partial t/\partial P$, *град/мм*		Δ (выч.-эксп.)	
	по уравнению (7)	по [33] *	*град/мм*	%
1-Гексадецен	0,06089	0,06079	+0,00010	+0,16
н-Децилбензол	0,06298	0,06300	—0,00002	—0,03
н-Децилциклогексан	0,06358	0,06350	+0,00008	+0,13

* Рассчитано по уравнению $\partial t/\partial P = \dfrac{0{,}0005714\ (C+t)^2}{B}$, где B и C — констант уравнения Антуана, значения которых заимствованы из [33].

Однако все это не означает, что значения $t_{кр}$, приведенные в табл. 2 являются точными. Они достаточно надежны для н-алканов и, пожалуй

* Точнее было бы вводить н-алкан с иным числом атомов углерода, а еще точнее — сопоставлять сходные гомологические ряды.

етилалканов (примерно до $C_{15}H_{32}$). Для других рядов табулированные ичины, вероятно, менее точны, так как на погрешность расчета по урав-ению (2) накладывается неточ-ть вычислений по уравнению , усугубленная тем, что урав-ние (2) чувствительно к по-шностям значений $\partial t/\partial P$: если инять, что для различных ологических рядов коэффи-ент A в этом уравнении поряд- 10^4 (см. табл. 1), то отсюда дует, что ошибка в величине ∂P на единицу в четвертом ке после запятой приводит к грешности в $t_{кр}$ в 1°. Хотя для ших членов некоторых гомо-гических рядов (в частности, лкинов, 1-алкенов, н-алкил-золов) значения $t_{кр}$ по указан-м причинам являются возмо-о весьма приближенными, нако мы сочли целесообраз-м их привести, так как даже ориентировочные значения $t_{кр}$ могут быть лезны в разнообразных расчетах. По мере уточнения и увеличения да значений $t_{кр}$ и $\partial t/\partial P$ можно будет несколько уточнить и значения

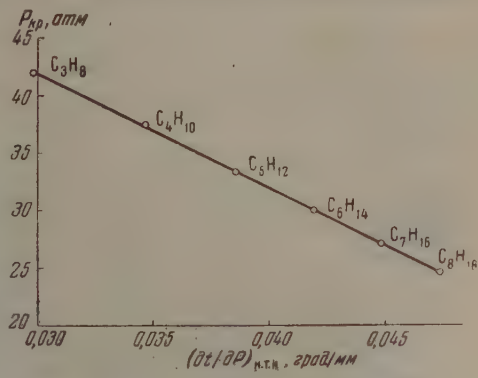


Рис. 5. Взаимосвязь между критическими давлениями (*атм*) и коэффициентами $(\partial t/\partial P)_{н.т.к.}$ (*град/мм* рт. ст.) для некоторых н-алканов

Таблица 5

Сопоставление экспериментальных и вычисленных по уравнению (5) значений критических давлений в некоторых гомологических рядах углеводородов

Углеводород	Формула	$P_{кр}$, *атм* эксперим.	$P_{кр}$, *атм* вычисл.	Δ, *атм* (выч.-эксп.)
н-Алканы; $A = -1000$, $B = 71{,}85$				
Пропан	C_3H_8	42,01	42,15	+0,14
Бутан	C_4H_{10}	37,47	37,20	—0,27
Пентан	C_5H_{12}	33,31	33,29	—0,02
Гексан	C_6H_{14}	29,92	29,94	+0,02
Гептан	C_7H_{16}	27,01	27,06	+0,05
Октан	C_8H_{18}	24,64	24,47	—0,17
2-Метилалканы; $A = -925$, $B = 68{,}2$				
2-Метилбутан	C_5H_{12}	32,9	32,9	0,0
2-Метилпентан	C_6H_{14}	29,95	29,9	0,0
2-Метилгексан	C_7H_{16}	27,2	27,2	0,0
2-Метилгептан	C_8H_{18}	24,8	24,8	0,0
3-Метилалканы; $A = -980$, $B = 71{,}8$				
3-Метилпентан	C_6H_{14}	30,83	30,82	—0,01
3-Метилгексан	C_7H_{16}	28,1	28,1	0,0
3-Метилгептан	C_8H_{18}	25,6	25,6	0,0
2,2-Диметилалканы; $A = -960$, $B = 70{,}3$				
2,2-Диметилбутан	C_6H_{14}	30,67	30,78	+0,11
2,2-Диметилпентан	C_7H_{16}	28,4	28,1	—0,3
2,2-Диметилгексан	C_8H_{18}	25,6	25,7	+0,1

Таблица 6

Приближенные значения критических давлений некоторых углеводородов

Углеводород	Формула	$P_{кр}$, *атм*	Углеводород	Формула	$P_{кр}$, *атм*
н-Алканы			3-Метилалканы		
Нонан	C_9H_{20}	22,2	3-Метилоктан	C_9H_{20}	23,5
Декан	$C_{10}H_{22}$	20,1	3-Метилнонан	$C_{10}H_{22}$	21,5
Ундекан	$C_{11}H_{24}$	18,3	3-Метилдекан	$C_{11}H_{24}$	19,9
Додекан	$C_{12}H_{26}$	16,6	3-Метилундекан	$C_{12}H_{26}$	18,1
Тридекан	$C_{13}H_{28}$	15,1	3-Метилдодекан	$C_{13}H_{28}$	16,6
Тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	13,7	3-Метилтридекан	$C_{14}H_{30}$	15,4
Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	12,4	3-Метилтетрадекан	$C_{15}H_{32}$	14,1
Гексадекан	$C_{16}H_{34}$	11,2	3-Метилпентадекан	$C_{16}H_{34}$	12,9
Гептадекан	$C_{17}H_{36}$	10,0	3-Метилгексадекан	$C_{17}H_{36}$	11,8
Октадекан	$C_{18}H_{38}$	8,9	3-Метилгептадекан	$C_{18}H_{38}$	10,8
Нонадекан	$C_{19}H_{40}$	7,9	3-Метилоктадекан	$C_{19}H_{40}$	9,9
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	6,9	3-Метилнонадекан	$C_{20}H_{42}$	8,9
2-Метилалканы			2,2-Диметилалканы		
2-Метилоктан	C_9H_{20}	22,7	2,2-Диметилгептан	C_9H_{20}	23,5
2-Метилнонан	$C_{10}H_{22}$	20,8	2,2-Диметилоктан	$C_{10}H_{22}$	21,5
2-Метилдекан	$C_{11}H_{24}$	19,1	2,2-Диметилнонан	$C_{11}H_{24}$	19,8
2-Метилундекан	$C_{12}H_{26}$	17,5	2,2-Диметилдекан	$C_{12}H_{26}$	18,6
2-Метилдодекан	$C_{13}H_{28}$	16,1	2,2-Диметилундекан	$C_{13}H_{28}$	16,7
2-Метилтридекан	$C_{14}H_{30}$	14,8	2,2-Диметилдодекан	$C_{14}H_{30}$	15,4
2-Метилтетрадекан	$C_{15}H_{32}$	13,6	2,2-Диметилтридекан	$C_{15}H_{32}$	14,2
2-Метилпентадекан	$C_{16}H_{34}$	12,4	2,2-Диметилтетрадекан	$C_{16}H_{34}$	13,1
2-Метилгексадекан	$C_{17}H_{36}$	11,4	2,2-Диметилпентадекан	$C_{17}H_{36}$	12,1
2-Метилгептадекан	$C_{18}H_{38}$	10,4	2,2-Диметилгексадекан	$C_{18}H_{38}$	11,3
2-Метилоктадекан	$C_{19}H_{40}$	9,5	2,2-Диметилгептадекан	$C_{19}H_{40}$	10,0
2-Метилнонадекан	$C_{20}H_{42}$	8,6	2,2-Диметилоктадекан	$C_{20}H_{42}$	9,0

коэффициентов уравнений (2) и (7) тем самыми повысить надежнос вычисления критических температур для высших членов соответствуг щих гомологических рядов.

4. Для расчета критических давлений углеводородов было рекоменд вано сравнительно немного уравнений. Так, за последние годы опублик ваны лишь работы [15, 34], в которых предложены аддитивные функци для $P_{кр}$ для н-алканов, и упоминавшаяся статья [26], в которой ура нение (4) и уравнение (6) для $G = P_{кр}$ были применены для нескольки гомологических рядов.

О возможности вычисления значений $P_{кр}$ по уравнению (5) можно с дить по данным, приведенным в табл. 5, в которой для четырех гомолог ческих рядов вычисленные значения $P_{кр}$ сопоставлены с эксперименталь ными; в этой же таблице указаны значения коэффициентов A и B ура нения (5). Средняя ошибка для 16 углеводородов равна 0,2 *атм*, в то числе для шести н-алканов ~0,1 *атм*. Рис. 5 иллюстрирует достаточну надежность вычисления $P_{кр}$ на примере н-алканов.

При помощи уравнения (5) были рассчитаны значения $P_{кр}$ некоторых н изученных углеводородов; они приведены в табл. 6. Величины $\partial t/\partial$ заимствованы из табл. 2. Некоторые из найденных таким образом знач ний $P_{кр}$ были использованы для вычисления зависимости теплот испарени от температуры. Соображения, аналогичные высказанным в связи с д стоверностью значений $t_{кр}$, приведенных в табл. 2, справедливы и в отнош нии значений $P_{кр}$, приведенных в табл. 6.

ВЫВОДЫ

1. Один из вариантов ранее описанного метода сравнительного расчета применен для частного случая критических температур.

2. Показана применимость сравнительного метода расчета для вычисления в гомологических рядах углеводородов значений критических температур $t_{кр}$, критических давлений $P_{кр}$ и коэффициента $(\partial t/\partial P)_{н.т.к.}$, характеризующего изменение нормальной температуры кипения с давлением.

3. Вычислены приближенные значение $t_{кр}$ для 90 и $P_{кр}$ для 48 углеводородов, для которых экспериментальные данные отсутствуют.

4. Для 80 углеводородов, изменение температуры кипения которых с давлением не изучалось, вычислены приближенные значения коэффициента $(\partial t/\partial P)_{н.т.к.}$

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
30.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. J. R. Partington, An advanced treaties on physical chemistry, L., vol. I, 1949; vol. II, 1951.
2. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 29, 1328, 1955.
3. K. A. Kobe a. R. E. Lynn, Chem. Revs, 52, 117, 1953.
4. Д. П. Стэлл. Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИИЛ, М., 1949.
5. Справочник по разделению газовых смесей методом глубокого охлаждения, Гостехиздат, 1953.
6. М. Д. Тиличеев и В. М. Татевский, Нефт. хоз., № 12, 38, 1948.
7. H. P. Meissner, Chem. Eng. Progr., 45, 149, 1949.
8. L. H. Thomas, Journ. Chem. Soc., 1949, 3411.
9. L. Riedel, Chem.-Ing.-Techn., 24, 353, 1952.
10. J. Dranen, Journ. Chem. Phys., 20, 1175, 1952.
11. В. К. Марков, Журн. физ. химии, 27, 919, 1953.
12. E. Kordes, Zs. Elektrochem., 57, 731, 1953.
13. А. М. Мамедов, Азерб. нефт. хоз., № 12, 17, 1953.
14. Y. P. Varshni, Current Sci., 22, 140, 1953.
15. Y. P. Varshni, Journ. Chem. Phys., 21, 1400, 1953; 22, 150, 1629, 1954.
16. Y. P. Varshni, Journ. Chem. Phys., 21, 2235, 1953.
17. Y. P. Varshni, Sci. a. Culture, 19, 608, 1954.
18. Y. P. Varshni a. S. N. Srivastava, Journ. Chem. Phys., 22, 349, 1954.
19. S. S. Mitra, Journ. Chem. Phys., 21, 2234, 1953.
20. S. S. Mitra, Journ. Chem. Phys., 22, 156, 1954.
21. S. S Mitra, Y. P. Varshni, Journ. Phys. Chem., 58, 381, 1954.
22. L. Grunberg, Journ. Chem. Phys., 22, 157, 1954.
23. M. Kurata, Sh. Ishida, Busseiron Kenky, № 75, 73, 1954.
24. D. N. Chakravarty, Current Sci., 24, 372, 1955.
25. V. S. Gupta, Journ. Chem. Phys., 24, 164, 1956.
26. М. Х. Карапетьянц, Нефт. хоз., № 4, 66, 1955.
27. G. Thodos, Amer. Inst. Chem. Eng. J., 1, 168, 1955; Цитир. по С. А., 49, 10692 d.
28. М. Д. Тиличеев, Давления насыщенных паров углеводородов. Справочник «Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов» под ред. М. Д. Тиличеева, Гостоптехиздат, вып. 2, гл. IV, 1947; вып. 3, гл. IX, 1951; вып. 4, гл. XIII, 1953.
29. Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds by F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Brown, G. C. Pimentell, Carnege Press, Pittsburgh, 1953.
30. F. van Hecke, Ann. Soc. Scient. Bruxelle, Ser. 1, 69, 11, 1955.
31. М. Х. Карапетьянц, Журн. общ. химии, 28, 432, 1953.
32. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 27, 934, 1953.
33. D. L. Camin, A. F. Forziati, F. D. Rossini, Journ. Phys. Chem., 58, 440, 1954.
34. Y. P. Varshni, Zs. phys. Chem., 203, 247, 1954.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

В. К. Семенченко и М. Азимов

Мы уже указывали [1, 2], что согласно теории, развиваемой одним и авторов, диэлектрическая проницаемость двойных жидких систем в крити ческой области проходит через максимум. Этот вывод был подтвержде нами экспериментально: диэлектрическая проницаемость ε системы ни тробензол — гексан, имеющей верхнюю критическую температуру раств рения, при критических концентрациях и температурах проходит чер λ-образные максимумы, величина и острота которых убывает по мер удаления от критической концентрации; при этом температуры, соотве ствующие максимумам диэлектрической проницаемости, смещаются

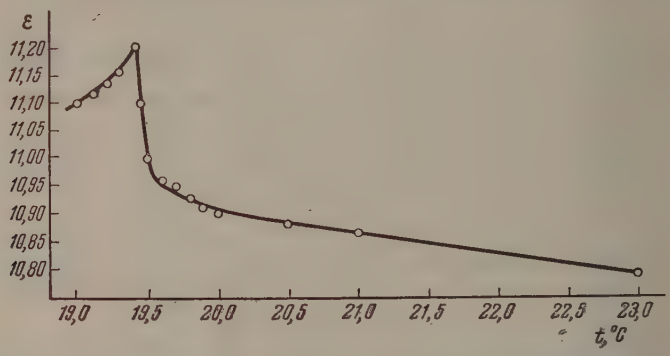


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости системы нитробензол — гептан (47,70 мол. % нитробензола $C_6H_5 \cdot NO_2$)

Здесь мы изложим результаты, полученные нами для систем нитробен зол — гептан и нитробензол — октан. Диэлектрическая проницаемост определялась методом биений на длине волны $\lambda = 300$ *м*, с конденсатор электроемкостью ~15 pF*. Полученные нами данные показывают, что эт системы подчиняются тем же закономерностям, как и система нитробен зол — гексан. Результаты измерений приводятся в табл. 1, 2 и н рис. 1—10.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование диэлектрической проницаемости системы нитробензол — гептан и нитробензол — октан при разных концентрациях показало, чт (табл. 1, 2, рис. 1—10) диэлектрическая проницаемость этих систем та же, как и диэлектрическая проницаемость системы нитробензол — гек сан при критических концентрациях и температурах, проходит через резк выраженные максимумы, величина и острота которых убывают по мер удаления от критической концентрации.

---

* Методика измерений и конструкция конденсатора изложены в [2].

Зависимость диэлектрической проницаемости ε от температуры. Система нитробензол — гептан

30,0 мол. % нитробензола		40,0 мол. % нитробензола		42,0 мол. % нитробензола		42,9 мол. % нитробензола		46,0 мол. % нитробензола		47,2 мол % нитробензола		47,7 мол. % нитробензола		49,6 мол. % нитробензола		51,6 мол. % нитробензола		60,0 мол. % нитробензола		70,0 мол. % нитробензола	
t°, C	ε	t°, C	ε	t°, C	ε	t°, C	ε	t°, C	ε	t°, C	ε	t°, C	ε	t°, C	ε	t°, C	ε	t°, C	ε	t°, C	ε
21,0	6,450	21,0	8,520	23,0	9,530	23,0	9,850	23,0	10,380	23,0	10,570	23,0	10,790	23,0	11,350	22,0	12,020	22,0	14,450	21,0	17,330
20,0	6,475	20,0	8,540	22,0	9,580	21,0	9,910	21,0	10,475	21,0	10,665	21,0	10,865	21,0	11,420	21,0	12,065	21,0	14,480	20,0	17,450
19,50	6,485	19,50	8,550	21,0	9,620	20,50	9,935	20,50	10,500	20,50	10,690	20,50	10,880	20,50	11,450	20,50	12,020	20,0	14,510	19,0	17,570
19,0	6,490	19,30	8,560	20,50	9,640	20,0	9,950	20,0	10,520	20,0	10,710	20,0	10,900	20,10	11,460	20,0	12,110	19,50	14,520	18,50	17,630
18,80	6,500	19,10	8,570	20,0	9,660	19,90	9,955	19,90	10,540	19,90	10,720	19,90	10,910	20,0	11,470	19,70	12,130	19,30	14,530	18,0	17,690
18,60	6,505	19,0	8,580	19,90	9,665	19,80	9,960	19,80	10,560	19,80	10,730	19,80	10,930	19,90	11,475	19,50	12,150	19,10	14,540	17,80	17,715
18,50	6,510	18,90	8,590	19,80	6,670	19,70	9,965	19,70	10,570	19,70	10,740	19,70	10,950	19,80	11,480	19,40	12,160	19,0	14,545	17,60	17,730
18,40	6,615	18,80	8,605	19,70	9,680	19,60	9,970	19,60	10,620	19,60	10,760	19,60	10,960	19,70	11,490	19,30	12,170	18,90	14,550	17,40	17,760
18,30	6,515	18,70	8,590	19,60	9,690	19,50	9,975	19,55	10,680	19,54	10,860	19,50	11,000	19,64	11,520	19,20	12,190	18,70	14,560	17,20	17,780
18,20	6,520	18,60	8,580	19,55	9,700	19,44	9,990	19,50	10,780	19,45	10,970	19,45	11,105	19,60	11,570	19,15	12,280	18,50	14,570	17,0	17,810
18,10	6,530	18,50	8,570	19,50	9,730	19,40	10,010	19,40	10,760	19,30	10,930	19,42	11,295	19,54	11,720	19,00	12,260	18,30	14,580		
18,0	6,520	18,40	8,565	19,48	9,760	19,35	10,100	19,30	10,740	19,20	10,900	19,30	11,160	19,50	11,690	18,90	12,245	18,20	14,590		
17,80	6,500			19,40	9,740	19,30	10,080	19,00	10,730	19,10	10,870	19,20	11,140	19,40	11,670	18,80	12,235	18,10	14,600		
17,60	6,480			19,30	9,720	19,20	10,060					19,10	11,125	19,30	11,650	18,70	12,230	18,0	14,610		
						19,10	10,040					19,0	11,100	19,20	11,630			17,90	14,600		
																		17,80	14,590		
																		17,70	14,580		

Зависимость диэлектрической проницаемости

9,34 мол. % нитробензола		18,82 мол. % нитробензола		38,21 мол. % нитробензола		43,20 мол. % нитробензола		48,12 мол. % нитробензола		50,62 мол. % нитробензола		53,13 мол. нитробенз	
t, °C	ε	t, °C	ε	t, °C	ε	t, °C	ε	t, °C	ε	t, °C	ε	t, °C	ε
19,50	2,920	20,0	4,410	22,0	7,910	23,0	9,040	23,0	10,160	23,0	10,920	23,0	11,4
18,0	2,930	19,0	4,415	21,0	7,920	22,0	9,060	21,0	10,165	22,0	10,940	21,0	11,5
17,50	2,935	18,50	4,420	20,50	7,930	21,0	9,070	20,60	10,170	21,0	10,960	20,50	11,5
17,0	2,940	18,0	4,425	20,0	7,940	20,50	9,080	20,30	10,180	20,50	10,970	20,30	11,5
16,0	2,945	17,50	4,430	19,70	7,950	20,10	9,090	20,20	10,185	20,30	10,975	20,20	11,5
15,90	2,950	17,30	4,430	19,40	7,960	19,90	9,100	20,10	10,190	20,20	10,975	20,10	11,5
15,80	2,950	17,0	4,430	19,30	7,965	19,80	9,105	20,05	10,210	20,10	10,980	20,0	11,5
15,70	2,950	16,90	4,430	19,20	7,965	19,70	9,110	20,0	10,230	20,0	10,990	19,90	11,5
15,60	2,950	16,80	4,430	19,10	7,970	19,60	9,120	19,88	10,370	19,95	11,02	19,82	11,6
15,50	2,950	16,70	4,430	19,0	7,975	19,50	9,130	19,80	10,360	19,90	11,05	19,78	11,6
15,40	2,950	16,60	4,430	18,90	7,990	19,48	9,160	19,70	10,340	19,86	11,100	19,75	11,6
15,30	2,950	16,50	4,430	18,80	7,960	19,42	9,210	19,60	10,320	19,80	11,190	19,60	11,6
15,20	2,950	16,40	4,435	18,70	7,950	19,30	9,200	19,50	10,300	19,70	11,160	19,50	11,6
15,10	2,950	16,30	4,435			19,20	9,190	19,40	10,270	19,60	11,130	19,40	11,5
15,0	2,950	16,20	4,435			19,10	9,180			19,50	11,110		
		16,10	4,435			19,0	9,170			19,40	11,080		
		16,0	4,435										

Аномальное возрастание ε в зависимости от температуры обнаружив лось при концентрациях: 1) в системе нитробензол — гептан: 46,00; 47,2 47,70; 49,60; 51,60 мол. % нитробензола; в системе нитробензол — октан: 43,20; 48,1 50,62; 53, 13; 54,90; 55,65; 58,18; мол. % нитробензола.

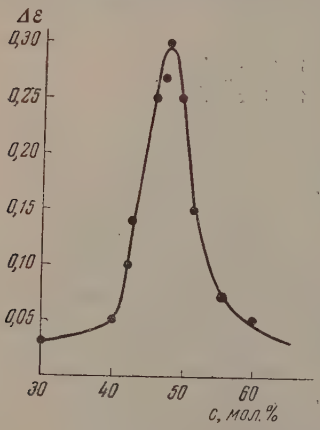


Рис. 2. Зависимость величины максимумов диэлектрической проницаемости от концентрации системы нитробензол — гептан

Наибольший максимум диэлектрическо проницаемости в системе нитробензол — ге тан получился при концентрации окол 47,70 мол. % нитробензола, при температу 19,50°С и составлял ~25% от значения д электрической проницаемости, вычисленно в предположении линейной зависимости температуры. В системе нитробензол — окта при концентрации $c \approx 50{,}62$ мол. % нитр бензола и температуре 19,90° С он составля ~20% от значения ε, вычисленного для сл чая линейной зависимости.

Величина максимумов ε в системе нитр бензол — гептан уменьшается при конце трациях, удаленных от критической, начина от 42,0 и 60,00 мол. % нитробензола, а системе нитробензол — октан при концентр циях нитробензола от 38,21 и 63,20 мол. %

При концентрациях нитробензола 28,54 и 78,88 мол. % ма симумы ε в системе нитробензол — октан исчезают, и кривые $\varepsilon = f($ являются почти линейными функциями температуры, т. е. $d\varepsilon/dt \approx$ const

Изменение ε в системах нитробензол — гептан и нитробензол — окта в зависимости от температуры может быть разделено на три области та же, как в системе нитробензол—гексан [2]:

Таблица 2

от температуры. Система нитробензол — октан

54,9 мол. % нитробензола		55,65 мол. % нитробензола		58,18 мол. % нитробензола		68,40 мол. % нитробензола		89,30 мол. % нитробензола		68,20 мол. % нитробензола	
$t°$, C	ε	$t°$, C	ε	$t°$, C	ε	$t°$, C	ε	$t°$, C	ε	$t°$, C	ε
23,0	11,910	23,0	12,380	23,0	12,950	23,0	16,100	21,0	22,090	23,0	14,200
22,10	11,950	22,0	12,400	22,0	12,980	21,0	16,200	19,0	22,330	21,0	14,290
21,0	12,00	21,0	12,420	21,0	13,020	20,50	16,230	18,0	22,420	20,50	14,310
20,60	12,030	20,50	12,425	20,60	13,050	20,0	16,260	17,50	22,450	20,0	14,330
20,45	12,040	20,20	12,430	20,20	13,060	19,80	16,270	17,20	22,460	19,80	14,340
20,30	12,050	20,10	12,435	20,0	13,070	19,60	16,280	17,0	22,470	19,70	14,350
20,20	12,060	20,0	12,440	19,90	13,075	19,50	16,290	16,80	22,480	19,60	14,360
20,10	12,070	19,90	12,445	19,80	13,080	19,40	16,300	16,60	22,490	19,50	14,370
20,0	12,090	19,80	12,460	19,70	13,090	19,30	16,305	16,40	22,500	19,40	14,380
19,95	12,120	19,75	12,480	19,65	13,140	19,20	16,310	16,20	22,510	19,35	14,410
19,90	12,140	19,68	12,500	19,60	13,330	19,10	16,315	16,0	22,520	19,30	14,400
19,82	12,190	19,60	12,470	19,50	13,310	19,00	16,320			19,20	14,380
19,70	12,160	19,50	12,450	19,40	13,290	18,90	16,325			19,10	14,370
19,60	12,120	19,40	12,430	19,30	13,270	18,80	16,330			19,00	14,370
19,50	12,090	19,30	12,400	19,20	13,250	18,70	16,340				
				19,10	13,230	18,60	16,330				
						18,50	16,310				
						18,40	16,290				

а) нормальная область, где ход ε в зависимости от температуры близок к прямой, что соответствует $d\varepsilon/dt \approx$const;

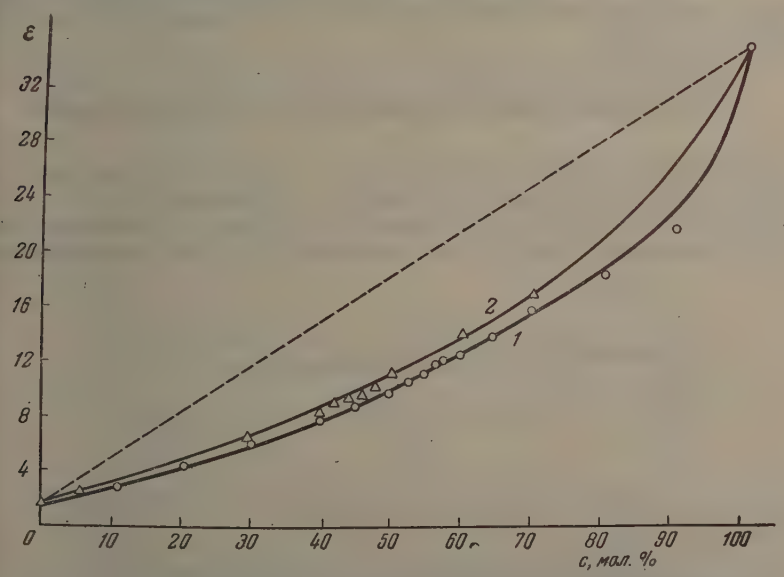


Рис. 3. Концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости при 21° С системы: *1* — нитробензол — гептан; *2* — нитробензол — октан

б) предкритическая область, охватывающая 0,5÷1° С, где ε постепенно возрастает в зависимости от температуры;

в) собственно-критическая область, охватывающая 0,1÷0,2° С, где резко возрастает при незначительном изменении температу (0,05÷0,02° С).

Величина максимумов ε зависит от концентрации; кривая, дающая з зависимость $\Delta\varepsilon = \varphi(c)$, проходит через максимум так же, как в систе нитробензол — гексан (рис. 2, 10).

Температура, отвечающая максимуму ε, изменяется с изменением к центрации систем. Кривая, дающая эту зависимость, напоминает по фор кривые растворимости, построенн по температурам исчезновения м ниска (рис. 4).

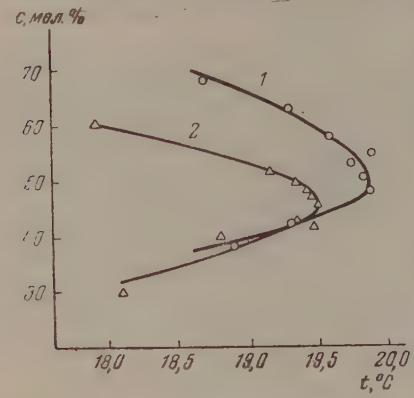


Рис. 4. Смещение температуры, отвечающей максимуму диэлектрической проницаемости при изменении концентрации системы: *1* — нитробензол — гептан; *2* — нитробензол — октан

Интервалы температуры и к центраций, в которых обнаружи лись максимумы ε, составляли в стеме нитробензол — гептан:

$t \approx 17{,}90 \div 19{,}50°$ С ($\Delta t \approx 1{,}60°$ С);

$c \approx 30{,}00 \div 60{,}00$ мол. % нитроб зола ($\Delta c \approx 30$ мол. %); в системе нит бензол — октан:

$t \approx 18{,}90 \div 19{,}90°$ С ($\Delta t \approx 1°$ С);

$c \approx 38{,}21 \div 68{,}40$ мол. % нитроб зола ($\Delta c \approx 30{,}2$ мол. %).

Кривые концентрационной за симости ε систем нитробензол — г тан и нитробензол — октан идут и же аддитивной (линейной) зависим ти, так же как и системы нитроб зол — гексан. Они соответствуют п ложительным отклонениям от идеал ного раствора, что объясняется х рактером молекулярных связей, приводящих к упорядочению структу раствора (рис. 3).

СРАВНЕНИЕ С РЕЗУЛЬТАТАМИ ДРУГИХ ИССЛЕДОВАТЕЛЕЙ

Теплоемкость системы нитробензол — гептан и нитробензол — окт в критической области была изучена А. В. Егуновым [3].

Измерение теплоемкости C_p системы нитробензол — гептан при разли ных концентрациях нитробензола показало, что наибольший максим

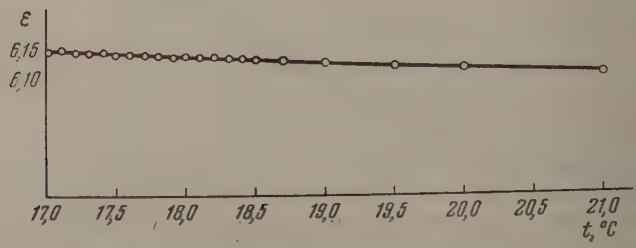


Рис. 5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости системы нитробензол — октан (50,62 мол.% нитробензола)

теплоемкости обнаруживался при концентрации 47,04 мол. % нитробе зола, и величина максимума составляла 40% от того значения теплоемкост которое получилось бы в случае ее линейного хода.

С изменением концентрации системы в ту или иную сторону от критической концентрации величина и острота максимумов уменьшились, при концентрациях нитробензола 45,85 и 49,85 мол. % максимумы исчезали, и температурная зависимость теплоемкости при этих концентрациях становилась линейной.

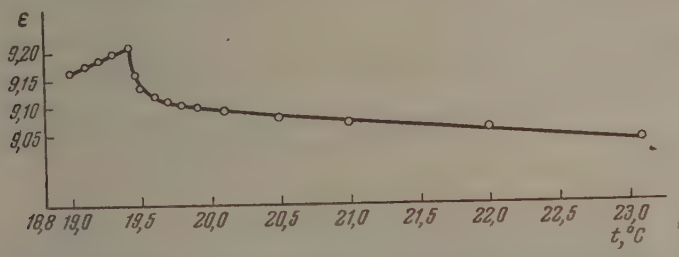


Рис. 6. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости системы нитробензол — октан (43,20 мол.% нитробензола)

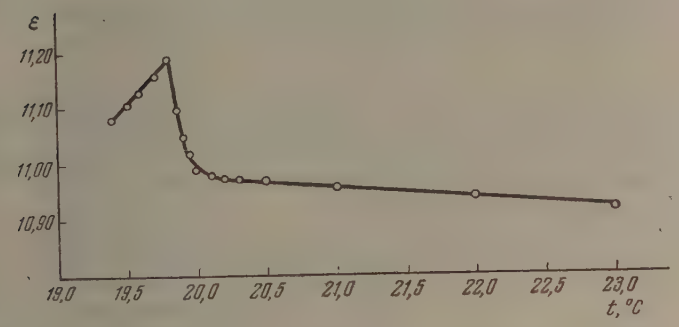


Рис. 7. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости системы нитробензол — октан (50,62 мол.% нитробензола)

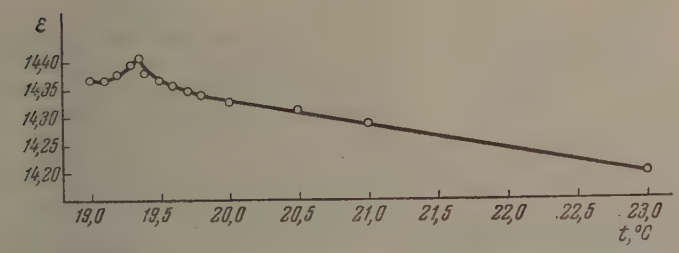


Рис. 8. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости системы нитробензол — октан (63,20 мол.% нитробензола)

Концентрационный и температурный интервал, в котором обнаруживался эффект возрастания теплоемкости, составлял около 4 мол. % нитробензола и около 1°.

Максимумы диэлектрической проницаемости системы нитробензол — октан обнаруживались в концентрационном интервале около 30 мол. % нитробензола и в температурном интервале около 1,6° С.

Измерение теплоемкости системы нитробензол — октан при различных концентрациях нитробензола показали, что концентрационный и темпера-

турные интервалы, в которых обнаруживался эффект возрастания теплоемкости, составляли около 1,45 мол. % нитробензола и около 1°.

Максимумы ε системы нитробензол — октан обнаруживались в концентрационном интервале около 30 мол. % нитробензола и в температурном интервале около 1°.

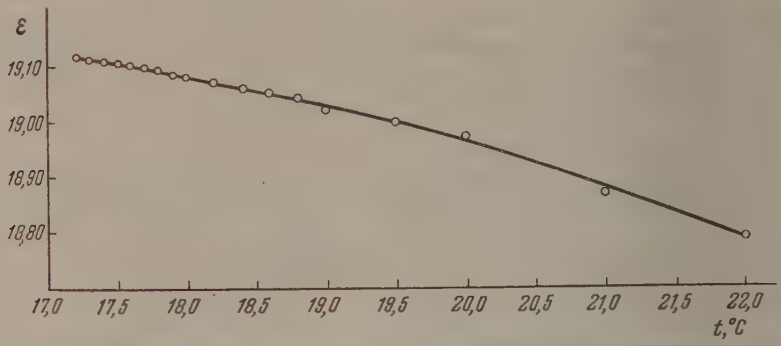


Рис. 9. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости системы нитробензол — октан (78,88 мол.% нитробензола)

Эти величины показывают, что максимумы ε системы нитробензол — гептан и нитробензол — октан наблюдаются в более широком интервале концентраций и температур, чем максимумы теплоемкости, т. е. величина и острота максимумов ε затухают при удалении от критической концентрации гораздо медленнее, чем максимумы теплоемкости.

Таким образом на основании полученных нами результатов по исследованию ε систем нитробензол — гептан и нитробензол — октан в критической области и сравнения с результатами, полученными для теплоемкости, мы можем сделать следующие выводы.

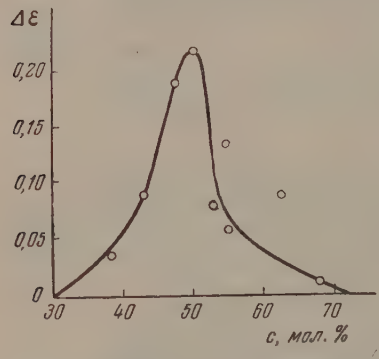


Рис. 10. Зависимость величины максимумов диэлектрической проницаемости от концентрации системы нитробензол — октан

ВЫВОДЫ

1. Диэлектрическая проницаемость ε систем нитробензол — гептан и нитробензол — октан действительно проходит через резко выраженный максимум, величина и острота которого убывают по мере удаления от критической концентрации так же, как и системы нитробензол—гексан.

2. Исследование ε систем нитробензол — гептан и нитробензол — октан показали, что с изменением концентрации систем температура, соответствующая максимуму диэлектрической проницаемости, смещается так же как и температура, соответствующая максимумам теплоемкости.

3. Эффект возрастания диэлектрической проницаемости наблюдается в конечном концентрационном и температурном интервале подобно теплоемкости, что указывает на существование критической области, имеющей конечную протяженность как в отношении температур, так и концентрации.

4. Ход кривых ε $f(t)$ подобен ходу кривых температурной зависимости теплоемкости.

5. Кривые, на которых температуры максимумов отложены как функции центрации, по форме напоминают кривые растворимости, построенные исчезновению мениска.

3. Полученные результаты по исследованию ε систем нитробензол — геп- и нитробензол — октан в критической области и сравнение получен- результатов с результатами теплоемкости систем нитробензол — геп- и нитробензол — октан в критической области подтверждают основные ожения теории обобщенных критических явлений.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 1.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

. К. Семенченко и М. Азимов, Журн. физ. химии, 29, 1342, 1955.
. К. Семенченко и М. Азимов, Журн. физ. химии, 30, 1821, 1956.
. В. Егупов, Автореферат диссертации, МГУ, 1900.

О ПРИРОДЕ ТОРМОЗЯЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ

I. РАЗРЯД ОДНОВАЛЕНТНЫХ ИОНОВ

А.А. Крюкова и М.А. Лошкарев

В многочисленных работах последних лет [1], посвященных иссле ванию влияния адсорбции поверхностно-активных веществ на скоро электродных процессов, изучено действие представителей многих клас органических соединений. Просмотр литературного материала показыва что к числу ингибиторов относятся представители фенолов, жирных сп тов, эфиров, камфенов, аминов, некоторых сульфокислот и многих дру соединений.

Нам удалось показать, что тормозящее действие таких добавок ляется следствием образования на электродах прочных и плотных адсо ционных пленок, приводящих к появлению дополнительного потенциа ного барьера, локализованного на границе раздела фаз электрод/элект лит и обусловливающего значительное увеличение необратимости электр ного процесса [2]. Сущность действия добавок, таким образом, сводит к затруднению проникновения ионов через адсорбционный слой во вре акта разряда.

Если возникающий потенциальный барьер весьма велик, то рез торможение электродной реакции, сопровождающееся снижением т до весьма малых значений, продолжается во всей области потенциал соответствующей устойчивому существованию адсорбционного сл Значительное увеличение скорости электродного процесса при этом с новится возможным лишь при непосредственном приближении к пот циалу десорбции вводимого поверхностно-активного вещества. Если величина упомянутого выше дополнительного потенциального барьера слишком велика, то заметное, часто значительное увеличение тока с рос поляризации наступает много раньше достижения потенциала десорбц что нашло свое объяснение в работе А. Н. Фрумкина [3]. В обоих случа увеличение необратимости электродного процесса приводит к резко изменению структуры катодных отложений, что является весьма важн для гальваностегии и электрорафинирования металлов. Изменение по ризации, которое часто достигает нескольких десятых вольта, отражае на распределении тока при совместном протекании двух или несколь электродных процессов.

Характер и величина тормозящего действия адсорбционных пле зависят не только от природы добавки, ее концентрации и температу процесса, но и от природы разряжающихся ионов. Влияние адсорбцион пленок распространяется как на разряд многовалентных ионов, так и электродные реакции, сопровождающиеся переходом одного электрона

Высказанная нами теория адсорбционной химической поляризац основные положения которой указаны выше, в последние несколько подверглась дискуссионному обсуждению.

С одной стороны, новые экспериментальные данные и некоторые тео тические работы заставили нас уточнить отдельные предположения, с д гой — ряд возражений являлся неубедительным или ошибочным. К посл ним относятся работы Гейровского [5, 6], в которых он, возражая про

сказанных нами предположений, утверждает, что действие поверхностно-активных веществ сводится не к затруднению проникновения ионов через адсорбционный слой, а к передаче заряда между двумя или несколькими ионами промежуточной пониженной валентности.

Согласно Гейровскому, разряд двухвалентных ионов происходит в две стадии: а) получение одного электрона и б) передача электрона от данного одновалентного иона к другому. Вторая стадия замедляется адсорбированными частицами, так как столкновение образующихся промежуточных ионов пониженной валентности при образовании адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ становится затруднительным.

Наилучшим доказательством [7] неправильности этой точки зрения являлось действие адсорбционных пленок на разряд одновалентных ионов, типа Ag^{+}, Tl^{+}, а также на перезарядку многовалентных ионов, сопровождающуюся переходом одного электрона. Поскольку катодное выделение Ag и Tl не сопровождается передачей заряда между ионами, то по Гейровскому эти реакции не должны тормозиться. В действительности они затормаживаются такими добавками, как камфора, трибензиламин и тетрабутиламмоний.

Гейровский и Матиаш [5], обсуждая отмеченный нами факт торможения перезарядки ионов Ti^{4+} и V^{3+} в электролитах, насыщенных тремя добавками (нафтолом, тимолом и дифениламином), ссылаются на то обстоятельство, что наличие якобы больших концентраций добавок может приводить к иному характеру их действия. Нужно, однако, иметь в виду, что даже в случае сравнимых концентраций добавок и разряжающихся ионов практическая независимость равновесного потенциала от концентрации добавок (опыты с твердыми и амальгамными электродами) указывает на отсутствие комплексообразования. В наших же опытах [4] концентрация упомянутых выше добавок, в особенности трибензиламина, камфоры и других [7], была во много раз меньше концентрации разряжающихся ионов. Таким образом единственным объяснением торможения является активационный механизм действия добавок.

В той же работе Гейровский и Матиаш утверждают, что наблюдаемые ими «токи не являются диффузионными, здесь проявляются в значительной степени также и токи миграционные, направленные в случае образования ассоциированных анионов против диффузии».

Замечание это, даже если бы оно соответствовало действительности, не является существенным, поскольку образование локализованного в очень узкой области на границе раздела фаз значительного потенциального барьера делает практически одинаковым торможение процесса как в случае большого избытка фона, так и при незначительном его количестве, поскольку омическое падение напряжения в приэлектродном слое по сравнению с размерами потенциального барьера ничтожно.

Однако нетрудно показать, что в принятых нами соотношениях концентрации фона ($1-6\,N\,H_2SO_4$) и разряжающихся ионов ($c_{Me^{+n}} = 0{,}05\,N$) доля миграционного тока весьма невелика и близка к соответствующим значениям в опытах Гейровского. Так, во всех наших измерениях с капельным ртутным электродом наименьшее соотношение $c_{фона}:c_{Me^{+n}}$ составляло 20 : 1, наибольшее — 120 : 1. В опытах Гейровского [6] это соотношение колебалось в основном от 25 : 1 ($0{,}1\,N\,KOH + 0{,}004\,N\,Pb(NO_3)_2$) до 100 : 1.

Следует отметить, что торможение процесса, сопровождающегося одноэлектронным переходом, наблюдали не только мы, но и Гейровский и Матиаш при изучении влияния добавок на перезарядку ионов $Ti^{+4} \rightleftarrows Ti^{+3}$. Авторы отмечают, что «частицы Ti^{+4} и V^{+3} в растворе сильно гидратированы и ассоциированы с анионами, так что происходит образование комплексных анионов». Это объяснение нельзя признать удовлетворительным, тем более что оно не объясняет появления предельных токов при протекании реакции в обоих направлениях электродного процесса.

Таким образом весь указанный выше опытный материал говорит прот предположения о торможении реакции диспропорционирования как причине повышен необратимости процесса при образовании на электродах адсорбционн слоев. Мы уже указывали ранее, что утверждение о сложном механиз разряда многовалентных ионов не соответствует действительности. В свя с этим отметим интересную работу Эршлера [8], в которой на основан зависимости тока обмена от равновесного потенциала цинковой амальга показано, что разряд ионов Zn^{++} в отличие от схемы Гейровского сопр вождается одновременным переходом двух электронов.

В 1952 г., т. е. уже после выхода в свет статьи Гейровского и Матиа нами были опубликованы результаты изучения влияния адсорбционн пленок на разряд ионов одновалентных металлов на ртути. Было ус новлено, что введение незначительных количеств трибензиламина и сул фата тетрабутиламмония резко затормаживает разряд Ag^+ и Tl^+. Значител ное торможение реакции $Tl^+ + e \rightarrow Tl$ наблюдалось также под влияни камфоры. В связи с опубликованием этих данных мы считали дискусс законченной. Однако в 1954 г. Гейровский вновь выступил в печати с возражением против полученных нами новых данных о торможении верхностно-активными веществами реакций, имеющих одноэлектронн механизм. Автор пишет: «Против точки зрения о том, что осаждение од валентных катионов, подобных Ag^+ и Tl^+, проходит без торможен адсорбционными пленками, Лошкарев и Крюкова пытаются найти воз жение. Эти авторы показывают, что в 6*N* растворах H_2SO_4, содержащ ионы Ag^+ или Tl^+, электроосаждение тормозится поверхностно-активны веществами. Однако такие растворы содержат не простые одновалент катионы, а комплексы с серной кислотой; таким образом присоединен одного электрона должна предшествовать диссоциация комплексов, с рость которой обусловливается пленкой».

В связи с этими возражениями мы приводим результаты новых опы по влиянию адсорбционных слоев трибензиламина на разряд одновале ных ионов.

На рис. 1 изображены полярографические волны разряда ионов та лия, снятые в растворах с различной концентрацией H_2SO_4 в присутств 0,005 *моль/л* трибензиламина. Там же дана кривая для чистого 0,05 раствора Tl_2SO_4, фоном в котором является однонормальная серная кис та. Как легко видеть, введение трибензиламина, образующего в кисл растворе поверхностно-активный катион $(C_6H_5CH_2)_3NH^+$, затормажива разряд таллия не только в концентрированных растворах кислот, но 1 *N* H_2SO_4. Увеличение концентрации фона при этом приводит к снижен предельного тока диффузии, вследствие повышения вязкости раствора к некоторому уменьшению торможения в области очень высоких конц траций серной кислоты, являющемуся, повидимому, следствием уме шения диэлектрической постоянной среды (понижение поверхност активности добавки).

На рис. 2 представлены полярографические волны разряда ионов т лия из сернокислых, сульфаминовых и кремнефтористоводородных р творов. Введение трибензиламина приводит к торможению процесса всех трех случаях. Наконец, как это следует из рис. 3, весьма значите ное торможение процесса наблюдается и при относительно высоких тем ратурах. На эту особенность адсорбционных пленок трибензилами мы указывали в работах, посвященных влиянию адсорбционных сл на разряд многовалентных ионов [10]. Характер действия трибензилами на выделение таллия, таким образом, хорошо согласуется с наши предшествующими исследованиями.

Аналогичное действие на реакцию $Tl^+ + e \rightarrow Tl$ оказывает камфор тетрабутиламмоний. Нами изучено влияние трибензиламина на выделе серебра. Как и в случае таллия, торможение разряда ионов Ag^+ набл дается и при пониженной концентрации серной кислоты, а также в дру

ектролитах (рис. 4). Понижение предельного тока здесь меньшее, что нашло ое объяснение в работе Т. А. Крюковой [11].

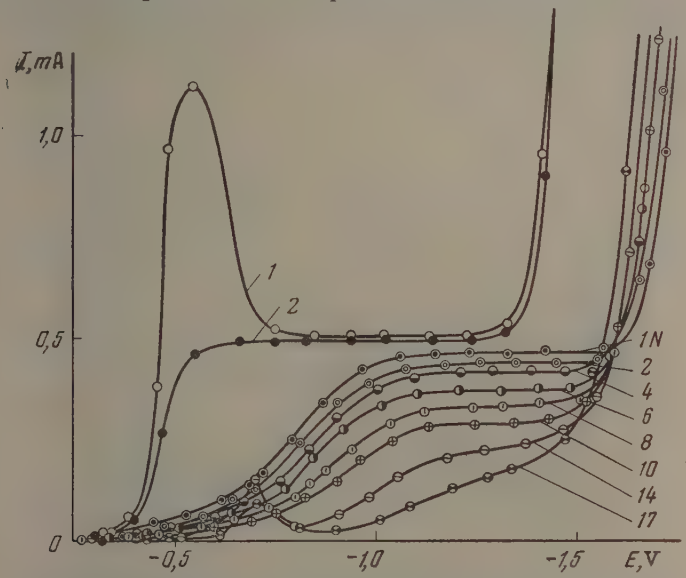


Рис. 1. Полярографические волны разряда таллия (0,05 N Tl_2SO_4) из сернокислых растворов различной концентрации H_2SO_4 с добавкой трибензиламина (0,005 *моль/л*)

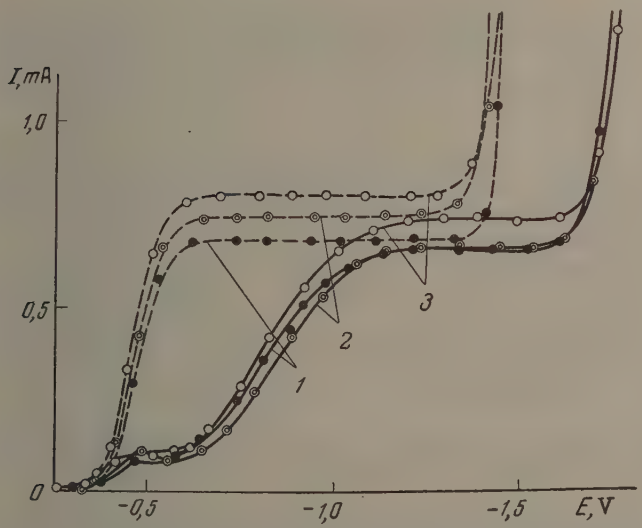


Рис. 2. Полярографические волны разряда таллия из *1* — сернокислых, *2* — сульфаминовых и *3* — кремнефтористоводородных растворов. Состав электролита: Tl_2SO_4 0,05 N; кислота — 1,0 N. Пунктиром даны кривые из чистых растворов, сплошной линией — из электролитов с 0,005 *моль/л* трибензиламина

При изучении действия поверхностно-активных веществ на кинетику ектродных реакций на ртути, мы работали с большими концентрациями зряжающихся ионов, чем это обычно применяется в полярографии.

Такое изменение имело, однако, существенные основания, поскольку у личение концентрации разряжающихся ионов исключало возможные оп ки, связанные с влиянием тока заряжения и разрядом случайных при

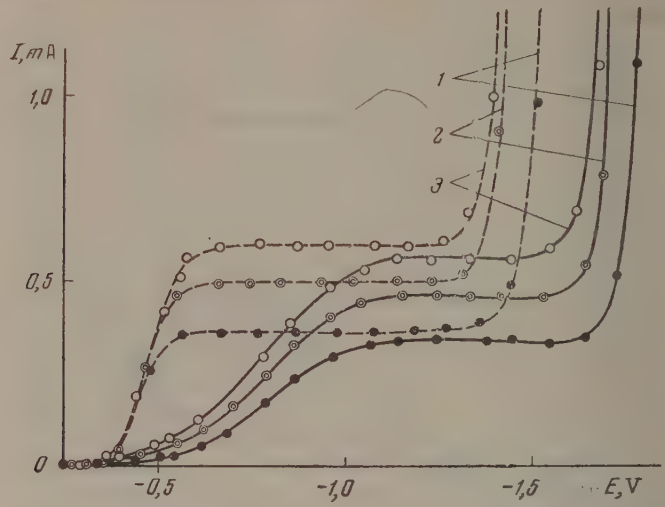


Рис. 3. Восстановление Tl^+ на капающем электроде в серно-кислом электролите: *1* — при 0°, *2* — 25° и *3* — 40° С. Состав электролита: Tl_2SO_4—0,05 *N*, H_2SO_4—1,0 *N*. Пунктир — чистые растворы; сплошная линия — с 0,005 *моль/л* трибензиламина

сей, и делало, таким образом, опыты более убедительными. Необходи иметь в виду, что понижение тока разряда при введении некоторых добав было приблизительно стокра ным, и поэтому переход на ни кие концентрации разряжа щихся ионов мог бы привести практической невозможност количественного исследовани области адсорбционного пр дельного тока.

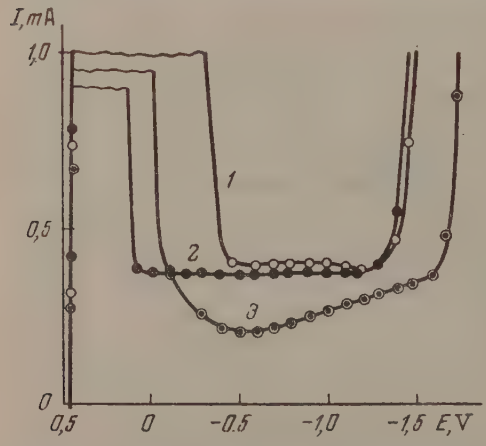


Рис. 4. Полярографические волны разряда серебра. Состав электролита: Ag_2SO_4—0,05 *N*; NH_2SO_3H — 1,0 *N*. *1* — чистый раствор; *2* — насыщенный α-нафтолом; *3* — с 0,005 *моль/л* трибензиламина

Обнаруженные нами эффект торможения подтверждаютс рядом опубликованных рабо других авторов, использова ших растворы более низки концентраций. Идя навстреч пожеланию Гейровского, м приводим результаты измерени действия трибензиламина н волну таллия при различно содержании его ионов в раств ре (рис. 5). Как видно из рису ка, тормозящее действие три бензиламина проявляется пр любых концентрациях разря жающихся ионов.

Приведенные как в наших прежних работах, так и в настоящей стат опытные данные находятся в полном соответствии с современным сост янием теории адсорбционной химической поляризации и показыва несостоятельность возражений Гейровского.

Во всех наших работах мы особо подчеркивали, что целый ряд фактов, в том числе резкая специфичность действия адсорбционных пленок на различные электродные реакции, указывает на активационный механизм торможения. В связи с этим нами введено представление о величине потенциального барьера, возникающего на границе раздела фаз при образовании

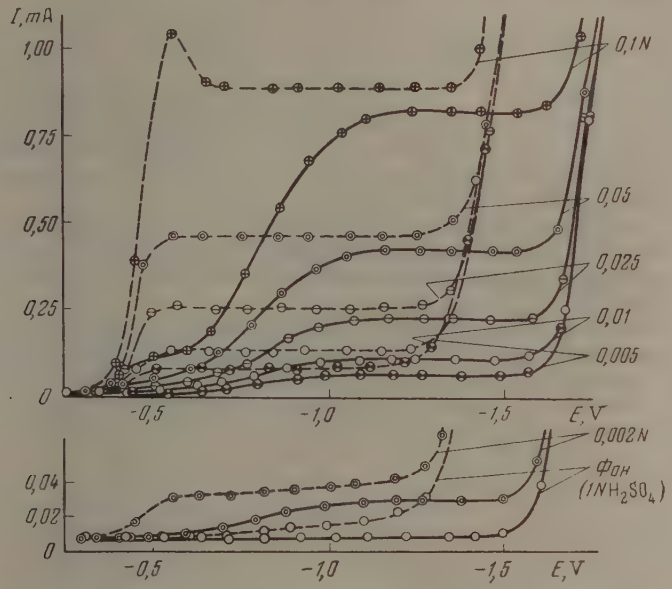


Рис. 5. Полярографические волны разряда таллия из сернокислых растворов с различным содержанием ионов Tl^+. Электролит: Tl_2SO_4; H_2SO_4—1,0 *N*. Пунктирные кривые отвечают чистым растворам, сплошные — с 0,005 *моль/л* трибензиламина

адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ. Совершенно неправильным поэтому является сравнение проницаемости различных ионов через адсорбционную пленку с их коэффициентами диффузии и радиусами в водных растворах (т. е. с гидратной оболочкой). Оно основано на ошибочном представлении о якобы диффузионном механизме проникновения, который здесь в связи с молекулярными размерами толщины пленки вообще не может иметь места.

В наших работах возможность диффузионного механизма отвергалась на том основании, что он не в состоянии объяснить специфичность действия пленки по отношению к тому или иному электродному процессу [2].

В согласии с указанным выше, скорость разряда ионов при наличии адсорбционной пленки на электроде может быть представлена уравнением:

$$v = i = ke^{-w/RT} c^{S}_{Me^{+n}}, \qquad (1)$$

где w — энергия активации процесса, характеризующая высоту потенциального барьера и $c^{S}_{Me^{+n}}$ —концентрация ионов разряжающегося металла в поверхностном слое.

Величина w является функцией природы и поверхностной концентрации адсорбированных частиц и природы разряжающихся ионов. Если w очень велика, то во всей области потенциалов, соответствующих устойчивому существованию адсорбционной пленки, будет наблюдаться резкое торможение электродного процесса. Если же величина барьера не слишком

велика и если он при этом расположен внутри двойного слоя, что являе ся вполне возможным, то, как показал А. Н. Фрумкин, значительное у личение скорости процесса может наблюдаться и до достижения потенц ла десорбции добавки с поверхности электрода.

По А. Н. Фрумкину, при этом зависимость силы тока от потенциа может быть представлена уравнением:

$$i = f(\Gamma)\, e^{-\alpha F(\varphi-\varphi_1)/RT} e^{-n\varphi_1 F/RT}\, kc,$$

где $f(\Gamma)$ — убывающая с адсорбцией функция, характеризуюшая прони емость возникающего при адсорбции дополнительного потенциальн барьера, а $(\varphi-\varphi_1)$ и φ_1 соответственно падение потенциалов в гельмгольц ской и диффузной частях двойного слоя. Из сравнения уравнений (1) и следует, что $f(\Gamma) = e^{-w_0/RT}$, где $w = w_0 - \alpha F(\varphi-\varphi_1)$.

Целый ряд опытных данных показывает, что рассмотренный последн случай является весьма распространенным и охватывает не только кр электродных реакций на ртути, но и действие ряда добавок на электр кристаллизацию некоторых металлов.

В упомянутой выше работе [9] Гейровский пишет о том, что в сказываемые нами в последнее время взгляды на природу тормозяще действия добавок совпадают со взглядами, опубликованными в е прежних работах [6]. Такое заявление основано на недоразумении. Ц лый ряд фактов указывает на невозможность объяснения тормозяще действия поверхностно-активных веществ затруднением реакции дисму ции. Только привлечение представлений о дополнительном потенциал ном барьере, связанном с затруднением одновременно протекающего ак проникновения через адсорбционную пленку и разряда ионов, в состо нии разумно объяснить накопившийся к настоящему времени больш экспериментальный материал.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние трибензиламина на катодное выделение таллия серебра на ртутном капающем электроде.

2. Установлено, что образование адсорбционного слоя трибензила мония приводит к резкому торможению реакции, проявляющемуся при л бых концентрациях солей таллия и фона.

3. Возникающий при этом сдвиг волны таллия наблюдается не толь в сернокислых, но и в других растворах. Аналогичное, хотя и несколь меньшее, действие оказывает трибензиламин на разряд ионов.

4. Полученные данные показывают, что реакции с одноэлектронн механизмом затормаживаются адсорбционной пленкой так же, как и мног электронные.

5. Доказана ошибочность мнения Гейровского о том, что органическ добавки к электролиту уменьшают скорость электродных процессов и за торможения якобы проходящей в поверхностном слое реакции дисму ции.

В действительности резкое понижение тока при адсорбции ряда доб вок на электродах происходит вследствие появления затруднений, связа ных с проникновением разряжающихся ионов через адсорбционный сло Вся совокупность экспериментальных данных при этом подтвержда активационный механизм проникновения, что отмечалось нами в пре них работах.

Химико-технологический
институт
Днепропетровск

Поступила
3.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

В. В. Михайлов, Усп. химии, 20, 194, 1951; А. И. Левин, Е. А. Укше, В. С. Колеватова, Журн. физ. химии, 28, 116, 1954; Г. З. Кирьяков, ДАН, 94, 1097, 1954; E. Raub, M. Engel, Metalloberfläche, 7, B 178, 1953; M. B. Diggin, Metal Progr., 66, 132, 1954; Ю. Ю. Матулис, А. И. Бодневаc, Изв. АН СССР, отд. хим. наук, № 4, 577, 1954; C. A. Discher, F. C. Mathers, Journ. Electrochem. Soc., 102, 387, 1955.

М. А. Лошкарев, В. И. Сотникова и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 21, 219, 1947; М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 23, 201, 221, 1457, 1949; ДАН, 62, 97, 1948; М. А. Лошкарев, ДАН, 77, 709, 1950.

А. Н. Фрумкин, ДАН, 85, 373, 1952.

М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 23, 1457, 1949.

Я. Гейровский и М. Матиаш, Химия, 1, 3. 1951.

J. Heyrovsky, T. Sorm a. J. Forejt, Collection of Czech. Chem. Commun., 12, 11, 1947; J. Heyrovsky, Farad. Soc. Discussion, 1, 212, 1947.

М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Журн. физ. химии, 26, 731, 1952.

Б. В. Эршлер и К. И. Розенталь, Труды Совещания по электрохимии Изд. АН СССР, 1950 г., стр. 446.

J. Heyrovsky, Collection of Czech. Chem. Commun., 19, 58, 1954 (дополнительный том).

А. А. Крюкова и М. А. Лошкарев, Труды Совещания по электрохимии, 1950 г., стр. 276; ДАН, 81, 1097, 1951.

Т. А. Крюкова, В. И. Мелик-Гайказян и А. П. Мартиросян, Труды Совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1950 г., стр. 315.

М. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, ДАН, 62, 97, 1948.

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ КАК ФУНКЦИЯ УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМА Ф

Л. Д. Воляк

Известно значительное число эмпирических выражений для теплоты парения. В одних теплота испарения представляется функцией темпера ры, в других — функцией плотностей жидкой и газообразной фаз, в тре их — функцией и температуры, и плотностей. Обзор различных выражен теплоты испарения дан П. В. Маториным [1]; недавно новую попытку и скания функции теплоты испарения выполнили Чу и Чин [2] А.Ф.Фролов [3]. Однако ни одно из известных выражений теплоты испаре не обладает достаточной общностью применения, и, поскольку теория ж кого состояния эту проблему еще не разрешила, представляют инте дальнейшие поиски эмпирических закономерностей.

На основе анализа известных данных по теплоте испарения r разл ных веществ нами найдено следующее выражение:

$$r = B\,[e^{-c_1 v'} - e^{-c_1 v_к - c_2(v''-v')}],$$

где B, c_1 и c_2 — константы, характерные для каждого вещества, v' и v'' удельные объемы фаз, $v_к$ — удельный критический объем.

Для практических расчетов удобнее пользоваться десятичными ло рифмами:

$$r = B_1 \cdot 10^{-c_1 v'} - B_2 \cdot 10^{-c_2(v''-v')}, \quad (1$$

где

$$B_2 = B_1 \cdot 10^{-c_1 v_к}.$$

В табл. 1 сопоставляются вычисленные и опытные [4] значения тепло испарения этана и CO_2. Из табл. 1 видно, что при температура далеких от критической, второй член формулы (1′) значительно мень первого, поэтому его нужно учитывать, лишь начиная от температур приблизительно на 20° ниже критической. В области низких темпера можно пользоваться более простой формулой

$$r = B_1 \cdot 10^{-c_1 v'}.$$

Как показывает таблица, результаты расчета по формуле (1′) для эта и CO_2 в очень широком температурном интервале расходятся с данными оп та, как правило, менее чем на 1%, что, повидимому, не превосход погрешностей экспериментальных данных по теплоте испарения. В так же мере приложима формула (1′) и к другим веществам, указанным в табл.

Большой интерес представляет возможность приложения уравнен (1′) к воде, для которой экспериментальные значения теплоты испарен установлены особенно тщательно [5]. Табл. 3 показывает, что уравнен (1′) оправдывается в очень широком температурном интервале 120° — кр тическая точка. Расхождения с данными опыта при этом не превосход 1% и меньше допусков по теплоте испарения воды. Но в температурн интервале 0—120° вычисленные значения r меньше экспериментальн на величину, превосходящую допуски. Подобным образом уравнение (приложимо с большой точностью к спиртам [6]: этиловому в облас 80—240° и метиловому в области 60—230°. Но при низких температура в отличие от воды, вычисленные значения r для спиртов больше эксперим

Таблица 1

$$r_1 = B_1 \cdot 10^{-c_1 v'}; \; r_2 = B_2 \cdot 10^{-c_2(v''-v')}; \; r = r_1 - r_2$$

t, °C	r_1	r_2	$r_{расч.}$, $\frac{кал}{г}$	$r_{эксп}$, $\frac{кал}{г}$	Расхождение %
			CO_2		
—50	80,55	0,00	80,55	80,56	0,01
—40	76,57	0,00	80,55	76,58	0,01
—30	72,30	0,00	80,55	72,37	0,10
—20	67,59	0,00	80,55	67,79	0,20
—10	62,32	0,07	62,25	62,51	0,42
0	56,12	0,29	55,83	56,13	0,53
10	48,62	0,87	47,75	48,09	1,37
20	38,90	2,11	37,79	37,10	1,86
25	31,83	3,30	28,53	28,53	0,00
27,5	26,74	4,17	22,57	22,55	0,89
30,0	20,52	5,83	14,69	15,05	2,40
31,1	9,14	9,14	0,00	0,00	0,00
			C_2H_6		
—100	119,56	0,00	119,56	119,55	0,06
—90	116,22	0,00	116,22	116,32	0,09
—80	112,82	0,00	112,82	112,94	0,11
—70	109,17	0,00	109,17	109,39	0,20
—60	105,30	0,00	105,30	105,65	0,33
—50	101,10	0,00	101,10	101,68	0,57
—40	96,53	0,00	96,53	97,24	0,13
—30	91,67	0,00	91,67	92,12	0,44
—20	86,03	0,00	86,03	86,36	0,38
—10	79,79	0,00	79,79	79,79	0,00
0	72,41	0,06	72,35	72,44	0,14
10	63,98	0,28	63,70	63,10	0,95
20	51,82	1,12	50,70	50,21	0,98
25	43,82	2,11	41,71	41,79	0,19
30	31,53	4,52	27,01	27,01	0,00
31	26,96	5,70	21,26	21,39	0,61
32,1	12,22	12,22	0,00	0,00	0,00

льных. Можно заключить, что уравнение (1′) к одним веществам приложимо во всей области жидкого состояния, к другим в более узком интервале: точка кипения при нормальном давлении — критическая точка. Уравнение (1) отвечает требованию конечности значений r при всех низких температурах и $r = 0$ в критической точке; оно также удовлетворяет условиям, устанавливаемым термодинамикой для поведения вещества в окрестности критической точки, что видно из следующего.

В Статистической физике Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица [7] доказывается, что вблизи критической точки удельные объемы жидкости и пара, находящихся в равновесии, подчиняются закону прямолинейного диаметра:

$$v_к - v' = v'' - v_к = v,$$

$$v = \text{const}\,(T_к - T)^{1/2}, \tag{3}$$

при помощи чего для теплоты испарения вблизи критической точки получается $r \sim (T_к - T)^{1/2}$.

Напишем уравнение (1) в виде

$$r = Be^{-c_1 v_к}\left[e^{-c_1(v'-v_к)} - e^{-c_2(v''-v')}\right],$$

Таблица 2

Вещество	B_1	c_1	B_2	c_2	Область применени
Аммиак	1139	0,3698	30,0	0,036783	—50°—t
Бензол	386,8	0,4966	9,05	0,11124	80°—t
Вода	2115	0,57006	29,3	0,1682	60°—t
н-Гексан	389	0,41856	6,37	0,13463	60°—t
Метилацетат	445,7	0,5767	7,51	0,15625	60—t
Пропилацетат	502	0,6484			80—22
Спирт метиловый	1353	0,5317			30—23
Спирт пропиловый	1165	0,6269			80—24
Спирт этиловый	1220	0,56617			70—24
Углекислота	348,2	0,73327	9,14	0,16087	—50°—$t_к$
Уксусная кислота	222	0,3473	22,7	0,09345	120°—$t_к$
Четыреххлорное олово	1401	1,299			100—28
Четыреххлористый углерод	190,4	0,9109	4,44	0,2862	80°—$t_к$
Этан	485,7	0,3403	12,22	0,12098	—100°—$t_к$
Этилацетат	405	0,5521	6,23	0,14442	80°—$t_к$
Этиловый эфир	402	0,46985	6,53	0,23688	0°—$t_к$

Таблица 3

$$r_1 = B_1 \cdot 10^{-c_1 v'}; \quad r_2 = B_2 \cdot 10^{-c_2(v''-v')}; \quad r = r_1 - r_2$$

t, °C	r_1	r_2	$r = r_1 - r_2$	$r_{эксп.}$	Расхождение, %	t, °C	r_1	r_2	$r = r_1 - r_2$	$r_{эксп}$	Расхождение, %
0	569,01	0,00	569,01	597,3	—4,7	260	396,44	0,00	396,44	396,8	—0,0
20	567,78	0,00	567,78	586,0	—3,1	280	368,08	0,00	368,08	368,5	—0,1
40	563,25	0,00	569,25	564,7	—2,0	300	335,08	0,01	335,07	335,4	—0,1
60	556,58	0,00	556,58	563,2	—1,1	320	295,60	0,13	295,47	295,6	—0,0
80	547,93	0,00	547,93	551,3	—0,62	340	246,02	0,85	245,19	245,3	—0,0
100	537,62	0,00	537,62	539,0	—0,26	360	176,04	4,15	171,90	171,9	0,0
120	523,86	0,00	525,86	526,1	—0,05	370	114,31	10,26	104,05	104,7	—0,6
140	511,36	0,00	511,36	512,3	+0,01	371	104,68	11,61	93,07	93,7	—0,6
160	497,76	0,00	497,76	497,4	0,07	372	193,05	13,40	79,62	80,3	—0,8
180	481,45	0,00	481,45	481,3	0,03	373	77,91	15,89	62,02	62,4	—0,6
200	463,51	0,00	463,51	463,5	0,00	374	50,85	22,61	28,24	27,4	—3,6
220	443,58	0,00	453,58	443,7	—0,02	374,15	29,30	29,3	0,000	0,00	0,0
240	421,31	0,00	421,31	421,7	—0,09						

пользуясь первым из уравнений (3), получаем выражение для теплоты ис парения вблизи критической точки:

$$r = Be^{-c_1 v_к}(e^{c_1 v} - e^{-2c_2 v}).$$

Разлагая последнее выражение в ряд по малому параметру v и отбрасыва члены высшего порядка, получаем

$$r = Cv, \text{ где } C = Be^{-c_1 v_к}(c_1 + 2c_2).$$

Используя второе из уравнений (3), получаем

$$r \sim (T_к - T)^{1/2}.$$

Автор выражает признательность Н. Б. Варгафтику за интерес к работ и консультацию

ВЫВОДЫ

1. Предложено уравнение, выражающее зависимость теплоты испарения удельного объема фаз вещества:

$$r = B\left[e^{-c_1 v'} - e^{-c_1 v_{\text{к}} - c_2(v'' - v')}\right].$$

Приведены значения постоянных уравнения, вычисленные для 18 веществ.

2. Сопоставление вычисленных и экспериментальных значений теплоты испарения показывает применимость уравнения в очень широкой области температур, включая и критическую точку; к некоторым веществам уравнение приложимо в более узкой области: точка кипения при нормальном давлении — критическая точка.

3. В области температур, не доходящей приблизительно на 20° до критической точки, достаточно более простое уравнение

$$r = B_1 e^{-c_1 v'}.$$

Московский авиационный институт

Поступила 5.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Маторин, Журн. техн. физ., **6**, 1423, 1936.
2. Ф. Фролов, Журн. физ. химии, **29**, 585, 1955.
3. Л. Чу и С. С. Чин, Журн. физ. химии, **25**, 102, 1951.
4. С. Бадылькес, Рабочие вещества холодильных машин, Пищепромиздат, М., 1952.
5. Таблицы термодинамических свойств воды и водяного пара, основанные на экспериментальных данных, М.—Л., 1952.
6. Кэй, Т. Лэби, Справочник физика-экспериментатора, ИИЛ, М.—Л., 1951.
7. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статическая физика, ГИТТЛ, М.—Л., 1951.

ИЗУЧЕНИЕ РАССЛОЕНИЯ В СИСТЕМЕ Na_2O — Na_2SO_4 — B_2O_3 ПРИ 1200° С. II

В. Т. Славянский

В предыдущей работе [1] было установлено, что при длительном проп скании сернистого газа через расплавленное борнонатриевое стекло обр зуются капельки второй жидкой фазы, не смешивающейся с расплавле ным борным стеклом. По охлаждении эти капельки закристаллизовы ются. Химическим анализом установлено, что капельки в основном сост из сульфата натрия. Содержание SO_3 в сульфате натрия 56,3 вес. % (теор найдено 53,1%. Разница в 3,2% обусловлена, вероятно, растворимост борнонатриевого стекла в сульфате натрия.

Излагаемая ниже работа была проведена для выяснения вопр о влиянии содержания окиси натрия в борнонатриевом стекле на раствор мость в нем сульфата натрия при высоких температурах.

Из порошкообразных препаратов борной кислоты, сульфата натрия и со готовилась шихта для варки стекла, которая после тщательного перемешивания мещалась в платиновый тигелек и проваривалась в лабораторной электрической п сопротивления с платиновым нагревателем при 1200° С. При варке производил интенсивное перемешивание стекла платиновой мешалкой.

Если расплав состоял из двух не смешивающихся друг с другом жидких фаз, это обычно хорошо было видно в тигле по капельке, плавающей на поверхности ж кой фазы, богатой сульфатом натрия. По остывании эта фаза сразу же закристалли вывалась, а остальная часть расплава затвердевала в виде стекла.

Для анализа отбирались кусочки стекла, не содержащие кристалликов сульфа Количество SO_3 в стекле определялось весовым методом в виде сульфата бария.

В некоторых стеклах помимо SO_3 определялось содержание окиси натрия в в цинкуранилацетата натрия *.

Анализировались те стекла, в которых оставалось очень небольш количество сульфатной фазы, и можно было предполагать, что при дальн шем уменьшении сульфата в шихте уже не будет происходить расслоен Таким образом анализируемые стекла были очень близки к границе рассл ния в исследуемой системе. Полученные результаты приведены в табли

На треугольной диаграмме рисунка нанесены составы исследованн стекол. Пустыми светлыми кружочками обозначены составы, не даюш расслоения, черные кружочки соответствуют расслаивающимся расплав Крестиками обозначены аналитические данные о составах стеклообразн фаз, сосуществующих с минимальными количествами расплавленн сульфата натрия. По ним проведена кривая расслоения в системе. Пу тирные стрелочки показывают ход изменения состава шихты в проц се варки. При варке шихт, соответствующих составам системы Na_2SO B_2O_3, происходило сильное вспенивание и выделение SO_2. Варка вел до тех пор, пока вспенивание не прекращалось. За счет разложен сульфата происходило сильное изменение состава исходных компонен шихты.

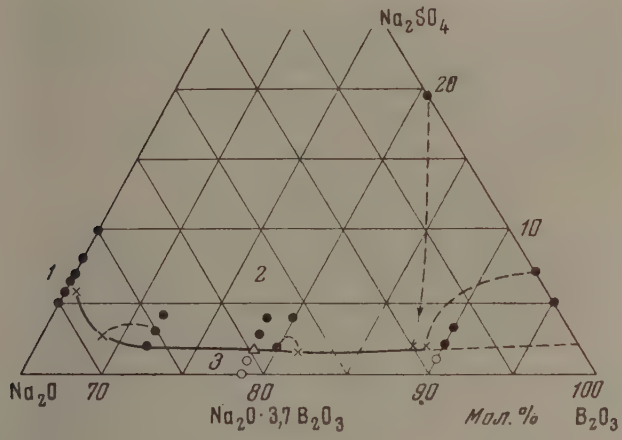
В других случаях помимо реакции разложения сульфата натрия в п сутствии борного ангидрида изменение состава, возможно, обуславливал

* Большинство анализов выполнено В. В. Тарховой.

остатками эксперимента, в частности выплескиванием части расава из тигля при слишком быстром нагревании и перемешивании кла.

Чтобы убедиться, что время варки при наличии двух фаз не смещает равесия, было проведено несколько варок с различной длительностью держивания при 1200°С. Время варьировалось от 5 до 30 мин. Результаты лиза дали совпадающие величины содержания SO_3 в стекловидной е.

Как видно из рисунка, кривая расслоения вычерчена лишь для части граммы составов. Исследование системы в области больших содержа-



Расслоение системы Na_2O — Na_2SO_4 — B_2O_3 при 1200° С; *1* — кристаллизация; *2* — область расслоения; *3* — гомогенные расплавы

й окиси натрия затруднено кристаллизацией обеих жидких фаз при остыии. В области с содержанием окиси натрия меньше 10% при варке рисходит разложение сульфата натрия и исходные составы нарутся.

На рисунке в виде треугольничка обозначается состав стекла, получаийся при пропускании сернистого газа через расплавленное борнориевое стекло состава $Na_2O \cdot 3{,}7\ B_2O_3$, и выделении второй жидкой фазы— льфата натрия. Как видно из расположения точки, в данном случае став стекла практически совпадает с границей расслоения.

Исследованная область диаграммы показывает, что увеличение содерния окиси натрия в системе Na_2O—Na_2SO_4—B_2O_3 ведет к возрастанию творимости сульфата в стекле. Этот результат представляет известную логию с данными И. И. Китайгородского и Я. А. Школьникова [2], чавших поглощение сернистого газа стеклами системы SiO_2—CaO—$_2O$, а также Таммана и Ольсена [3], исследовавших растворимость сульта натрия в стеклах системы Na_2SiO_3—$Na_2Si_2O_5$. На основании полученк данных, а также результатов работ указанных авторов [2, 3] можно лать предположение о допустимости большего содержания сернистого а в атмосфере печи при варке стекол, богатых окисью натрия или борным гидридом. В первом случае образующийся сульфат хорошо растворим стекле, а во втором — поглощения сернистого газа стеклом почти не рисходит. Автору неизвестны случаи образования так называемых льфатных» пузырей при варке многоборных промышленных стеи.

Теоретический состав стекла при синтезе в мол. %			Аналитический состав стеклообразной фазы в мол. %			Число жидких фаз при 1200° С
B_2O_3	Na_2O	Na_2SO_4	B_2O_3	Na_2O	Na_2SO_4	
99,4	—	0,6	—	—	—	1
98,8	—	1,2				1
97,6	—	2,4				1
95,2	—	4,8				1
96,0	—	4,0				1
94,0	—	6,0				1
93,0	—	7,0	88,8	9,2	2,0	2
92,0	—	8,0				2
80,0	—	20	88,0	9,7	2,3	2
90	9	1				1
90	8	2				2
90	7	3				2
80	19	1				1
80	17	2	81,3	17,2	1,5	2
80	16	4				2
78,7	21,3	1				1
78,7	21,3	2				1
78,7	21,3	3				2
78,7	21,3	4	78,6	19,7	1,7	2
72	27	1				1
72	26	2				2
72	25	3	68,8	28,6	2,6	2
72	24	4				2
65	30	5				1
65	29	6	66,0	28,6	5,4	2
65	28,5	6,5				2
65	28	7				2
65	27	8				2
65	25	10				2

Примечание. Состав борнонатриевого стекла соответствует формуле $Na_2O \cdot 3{,}7B_2O_3$. Сульфат натрия введен сверх 100%.

ВЫВОДЫ

1. Установлена приближенная граница расслаивания на две жидк фазы в системе $Na_2O—Na_2SO_4—B_2O_3$ при 1200°С. Показано, что по ме увеличения содержания окиси натрия количество растворяющегося стеклообразной фазе сульфата натрия увеличивается.

2. Высказано предположение о допустимости большего содержан SO_2 в печных газах при варке стекол, богатых окисью натрия или борн ангидридом.

Поступила
5.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Т. Славянский, Журн. физ. химии, 30, 2046, 1956.
2. И. И. Китайгородский и Я. А. Школьников, Сб. новейших ра по стеклу, вып. 1, Стеклотехника, 1934, стр. 114—128.
3. G. Tammann, W. Oelsen, Zs. anorg. u. allg. Chem., 193, 245, 1930.

О ТЕПЛОТАХ ОБРАЗОВАНИЯ СИЛИЦИДОВ ТИТАНА

Ю.М. Голутвин

В системе титан—кремний отмечено [1, 2] образование трех химических единений: $TiSi_2$, TiSi и Ti_5Si_3. Данные по термодинамическим свойствам званных силицидов, представляющие интерес для металлургических счетов, отсутствуют в справочниках по термохимии [3—5].

В настоящей работе предпринято измерение стандартных теплот образования силицидов титана методом сожжения в бомбе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными материалами для приготовления силицидов титана служили иодидный титан и кремний 99,2%-ной чистоты. Порошок титана готовился путем насыщения водородом стерженьков титана при 500—600°, измельчения в стальной ступке полученного твердого раствора и последующего удаления водорода в вакууме при 900°C. Содержание титана в полученном порошке составляло 99,7%.

$TiSi_2$ и Ti_5Si_3 готовились сплавлением в индукционной печи в вакууме в тиглях окиси тория, а TiSi путем спекания в вакууме при 1100° спрессованных порошков и Si. Попытки приготовить TiSi сплавлением не привели к успеху, так как полученный продукт, судя по его рентгенограмме, был весьма далек от однофазности. При ттгеновском контроле качества силицидов использовались известные данные [2] межплоскостным расстояниям. Химический анализ силицидов производился по ующей схеме. Силициды разлагались сплавлением в серебряном тигле с едкой очью; сплав растворяется в серной кислоте. Для выделения SiO_2 производось двукратное упаривание с серной кислотой. Фильтрат нейтрализовался ой до появления легкой опалесценции раствора (pH ≈ 2); двуокись титана елялась кипячением [7, 8] и сплавлялась с пиросульфатом натрия. Сплав раствося в горячей разбавленной серной кислоте (при этом отфильтровывалась соосажденная с титаном кремнекислота); двуокись титана вторично осаждалась кипячением бавленного нейтрализованного раствора и после прокаливания взвешивалась. изводились также контрольные определения титана в силицидах путем растворе навески в смеси серной, азотной и плавиковой кислот, упаривания в платиновой ке до появления «паров» SO_3 и гидролитического определения титана, описанного ше.

Результаты химического и фазового рентгенографического анализов* ицидов приведены в табл. 1.

Таблица 1

лицид	% Ti	% Si	Σ % Ti и Si	% O_2	Стехиометрическое соотношение между Ti и Si	Фазовый состав	
						основная фаза	примесная фаза
$TiSi_2$	47,7	50,8	98,5	1,0	$TiSi_{1,815}$	$TiSi_2$	TiSi
TiSi	63,3	35,6	98,9	0,6	$TiSi_{0,959}$	TiSi	$(Ti_5Si_3)TiSi_2$
Ti_5Si_3	72,1	25,5	97,6	2,0	$TiSi_{0,603}$	Ti_5Si_3	TiSi

Силицид состава TiSi по результатам химического анализа показал нечительное отклонение от стехиометрического состава в сторону Ti_5Si_3,

* Рентгеновский фазовый анализ силицидов выполнен В. П. Самсоновым.

однако рентгенографически в качестве незначительной примеси бы обнаружен $TiSi_2$, а не Ti_5Si_3. Следует отметить, что по характеру рентгено граммы Ti_5Si_3 является наиболее трудно идентифицируемым объекто в смеси силицидов титана, в то время как $TiSi_2$ обнаруживается легко Поэтому, полученный нами препарат TiSi был вероятно трехфазен (вслед ствие не вполне достигнутого равновесия при спекании Ti и Si) и содержа наряду со следами $TiSi_2$ также и Ti_5Si_3, который, присутствуя в незначител ном количестве, мог быть не обнаружен на рентгенограмме. Трудност получения однофазного силицида состава TiSi отмечались ранее [2

Процентное содержание кислорода рассчитывалось исходя из соотношени %Ti/%Si, найденного при анализе. Рассчитывался состав, который имел бы силици приготовленный из 99,7% титана и 99,2% кремния, в условиях отсутствия окислени во время синтеза по выражению $\frac{\%Ti^*}{0,997} + \frac{\%Si^*}{0,992} = 100$. Рассчитанные таким путе теоретические %Ti * и %Si * связаны с найденным при анализе соотношением

$$\frac{\%Ti^*}{1+\Delta} = \%Ti \quad \text{и} \quad \frac{\%Si^*}{1+\Delta} = \%Si,$$

где Δ — число весовых частей дополнительно внесенной при синтезе примеси (кисл рода) на 1 вес. часть неокисленного силицида. Отсюда процентное содержание кисл рода могло быть рассчитано по выражениям:

$$\%O_2 = \frac{\Delta}{1+\Delta}\cdot 100 = \frac{\%Ti^* - \%Ti}{\%Ti^*}\cdot 100 = \frac{\%Si^* - \%Si}{\%Si^*}\cdot 100 = \frac{^*\Sigma\% - \Sigma\%}{^*\Sigma\%}\cdot 100.$$

Для измерения теплот горения был применен калориметр с изотермической об лочкой. Ванна термостата содержала около 170 *л* воды, постоянство температуры к торой поддерживалось при помощи массивного толуолового терморегулятора с точн стью ±0,002°. Все опыты проводились при стандартной термохимической температу 25°С. Применялась стандартная калориметрическая бомба из нержавеющей ста с полированной внутренней поверхностью. Для увлажнения кислорода и поглощен азотной кислоты в бомбу всегда вводилось 5 *мл* H_2O; давление кислорода в бом составляло 30 *атм*. При вычислении поправки на кислотообразование теплота обр зования HNO_3 при постоянном объеме принималась равной 13,82 *ккал/моль* [8 Латунный калориметрический стакан содержал около 3700 *г* воды, отвешиваемой с то ностью ±0,02 *г*. Число оборотов винтовой мешалки калориметра во время опыта по держивалось равным 900±30 об/мин. Температура калориметра измерялась ме статическим термометром с точностью ±0,001°; отсчеты температуры во время опы производились через 30 сек. Поправка на теплообмен калориметра вычислялась формуле Реньо — Пфаундлера — Усова [9] и никогда не превышала нескольк десятых долей процента от наблюдаемого подъема температуры. Для определения те пературы начала реакции и вычисления теплообмена в начальном и конечном период применялось графическое построение. Средняя температура в начальном и конечн периодах определялась экстраполяцией на 5 отсчетов от конца и начала соответству щих периодов. Определение теплового значения калориметра производилось по бо зойной кислоте марки «чистая», которая в одном случае была перекристаллизова из воды, возогнана и сплавлена (препарат № 1), а в другом дважды возогнана и спла лена (препарат № 2). Теплота горения при 25° С очищенных таким образом препарат была принята равной 6329 *кал*. 20° на 1 *г*, взвешенный в воздухе латунными раз весками [4, 9, 10]. Для окончательной проверки правильности определения водяно эквивалента калориметра была произведена калибровка по эталонному препара бензойной кислоты № 915 (6329±2,0 *кал/г*), полученному из ВНИИМ'а им. Д. И. Ме делеева (обозначен нами как препарат № 3). Зажигание таблеток бензойной кисло производилось при помощи запрессованной хлопчатобумажной нити с теплотой горен 3,93 *кал/мг* и платиновой проволочки, накаливаемой электрическим током; напряж ние при зажигании подбиралось таким образом, чтобы платиновая проволочка переплавлялась. Энергия, вводимая при зажигании, измерялась вольтметром, амп метром и автоматическим электрическим секундомером, подключенным к первич цепи трансформатора зажигания.

Калибровка по препаратам бензойной кислоты № 1—3 дала тождествен результаты (см. табл. 2) тепловое значение, определенное расчетом, равно 4147 *кал/гр*

* Звездочка означает теоретически расчитанный процент.

качестве окончательного значения водяного эквивалента калориметра принят сред-й результат калибровки по эталонной бензойной кислоте 4147 ± 5 (±0,1%) *кал/град.*

Попытки сжечь исследуемые вещества (Ti, Si и силициды) с достаточной полнотой игле не привели к успеху, поэтому была разработана следующая методика сожжения

Во взвешенный кварцевый стакан укладывалась тонкими слоями хлопчатобумаж-я вата, пересыпаемая исследуемым веществом из миниатюрной колбочки для взве-

Таблица 2

Результаты калибровки калориметра по препаратам бензойной кислоты

Препарат	Навеска бензойной кислоты, *г*	Общее количество тепла, выделившегося в бомбе, *кал*	Тепловое значение калориметра, *кал/град*
№ 1	1,3731	8723	4151
»	1,3637	8657	4148
»	1,4504	9210	4147
»	1,4007	8890	4136
»	1,3976	8865	4150
»	1,3917	8832	4152
»	1,4278	9063	4140
Среднее ± среднее отклонение от арифметического среднего: 4146 ± 4 (± 0,1%)			
№ 2	1,4378	9125	4159
»	1,4624	9280	4146
»	1,4372	9126	4148
»	1,3862	8793	4141
»	1,4349	9102	4146
»	1,4427	9162	4140
»	1,3980	8868	4153
Среднее ± среднее отклонение от арифметического среднего: 4147 ± 5 (0,1%)			
№ 3	1,3809	8761	4154*
»	1,3175	8351	4157*
»	1,3122	8331	4166*
»	1,4127	8966	4162*
»	1,4059	8921	4163*
»	1,3660	8669	4152*
Среднее ± среднее отклонение от арифметического среднего: 4159 ± 5			
Поправке на теплоемкость кварцевого стакана**			—68,5·0,176 = —12
Тепловое значение калориметра с пустой бомбой			4147 ± 5(± 0,1%)

* В бомбе кварцевый стакан весом 68,5 *г*.

** Удельная теплоемкость кварцевого стекла принята равной 0,176 *кал/град·г* [4, 5].

ивания, после чего стакан с содержимым снова взвешивался, что позволяло опре-елить взятые веса сжигаемого вещества и ваты. Стакан ставился в бомбу и накры-лся конической кварцевой крышкой с отверстием. Вся внутренняя арматура бомбы далялась, и к телу крышки бомбы и среднему контакту приваривалась платиновая роволочка. Зажигающая хлопчатобумажная нить прикреплялась одним концом проволочке, другим опускалась через отверстие в крышке стакана. Вес кварцевого такана с крышкой был равен около 100 *г*. Таким образом величина поправки на тепло-мкость стакана составляла около 0,4% от экспериментально определенного тепло-ого значения калориметра с пустой бомбой.

Теплота горения хлопчатобумажной ваты была тщательно определена отдельн ми опытами, результаты которых приведены в табл. 3, и оказалась равной 3988 ±4(±0,1)*кал/г*. После сожжения исследуемого вещества, напудренного на ват в бомбе калориметра, стенки бомбы тщательно очищались от окислов струей воды стеклянной палочкой с резиновым наконечником; стакан обмывался водой, прич наружные стенки его также тщательно очищались от окислов. Смывные воды с проду тами горения собирались в фарфоровую чашку и отсасывались через взвешенн фильтр с пористой стеклянной пластинкой. В прокипяченном для удаления CO_2 фил трате определялась азотная кислота титрованием 0,1 *N* KOH по фенолфталеину. С кан с крышкой и фильтр сушились в вакууме при 250° в течение часа, охлаждали в эксикаторе над $Mg(ClO_4)_2$ и взвешивались. По привесу стакана и фильтра опре лялся вес окислов, вычитая из которого вес вещества до сожжения можно было по чить вес кислорода, вступившего в реакцию с веществом. Зольность хлопчатобума ной ваты при этом не учитывалась, с целью компенсировать возможную небольш

Таблица 3

Теплота горения хлопчатобумажной ваты

Навеска, *г*	Общее количество тепла, выделившегося в бомбе, *кал*	Тепловое значение калориметра, *кал/град*	Сумма поправок на теплоту зажигания и образования HNO_3, *кал*	Теплота горения ваты, *кал/г*
1,9918	7958	4160	26	3982
2,1654	8666	4160	30	3988
2,3136	9246	4160	25	3986
2,2771	9128	4160	28	3996
2,2002	8804	4160	27	3989

Среднее ± среднее отклонение от арифметического среднего: 3988 ± 4(± 0,1%)

потерю окислов при сборе их из бомбы. Поскольку употреблявшиеся нами преп раты были не 100%-ной чистоты, то для суждения о полноте сгорания навески веп ства в каждом отдельном калориметрическом опыте были экспериментально опр делены количества кислорода, необходимые для полного окисления 1 *г* каждого исследовавшихся веществ. Длительное прокаливание на воздухе в тигле не прив дило к полному окислению названных веществ, поэтому был использован следующ путь. Навеска вещества растворялась в платиновом тигле в смеси серной, азотной плавиковой кислот; после растворения и упаривания досуха следовало прокаливан для разложения сульфатов при 1200—1300°. По весу полученных окислов (за вычт том SiO_2) и по известному процентному содержанию Si в навеске можно было выч лить количество кислорода, необходимое для превращения навески в смесь высш окислов. Обработка металлического титана с вышеупомянутой целью одной серн кислотой и последующим окислением раствора азотной кислотой, дала тот же резул тат, что и при применении смеси с плавиковой кислотой.

Таблица 4

Количества кислорода, необходимые для полного окисления препаратов титана, кремния и силицидов

Вещество	Грамм O_2 на 1 *г* вещества		
	Найдено	Вычислено по данным анализа и окисляемостям компонентов	Среднее
Si	1,1244	—	—
$TiSi_2$	0,8731	0,8791	0,8761
TiSi	0,8148	0,8133	0,8140
Ti_5Si_3	0,7477	0,7426	0,7452
Ti	0,6548	—	—

Определенные таким путем количества кислорода, необходимые д полного окисления 1 *г* препаратов Ti, Si и силицидов, приведены в табл.

Для силицидов в табл. 4 приведены также значения предельных ко-неств кислорода, вычисленные на основании процентного содержания и Si в них и величин «окисляемостей» исходных препаратов титана и крем-я.

Если обозначить через C количество кислорода, необходимое для пол-го окисления силицида, с тем же отношением % Ti/% Si, но не подверг-гося окислению в процессе синтеза из 99,7% Ti и 99,2% Si, а через A B — соответствующие количества кислорода («окисляемости»), найденные я полного окисления препаратов Ti и Si, то для вычисления количества слорода, необходимого для полного окисления 1 *г* силицида, уже частич-окислившегося в процессе синтеза C', имеем следующие соотношения:

$$C = \frac{\%\,\mathrm{Ti}^*}{100} \cdot \frac{A}{0{,}997} + \frac{\%\,\mathrm{Si}^*}{100} \cdot \frac{B}{0{,}992} \quad \text{и} \quad C' = \frac{C - \Delta}{1 + \Delta}.$$

означения %* и Δ пояснены ранее. В качестве окончательных значений кисляемостей» силицидов приняты средние значения из величин, вы-сленных вышеуказанным способом и найденных экспериментально. и средние значения были использованы для расчета процента полноты орания в калориметрических опытах по сожжению Ti, Si и силицидов, зультаты которых приведены в табл. 5. Наиболее трудно сжигаемыми ществами оказались элементарный кремний и $TiSi_2$, показавшие широкое рьирование полноты сгорания в бомбе и явную зависимость теплот рения от процента полноты сгорания.

Таблица 5

Теплоты горения Si, $TiSi_2$, TiSi, Ti_5Si_3 и Ti

ещество	Навеска, *г*	Тепловое значение калориметра, *кал/град*	Общее количество тепла, выделившегося в бомбе, *кал*	Теплота горения навески, *кал*	Вес прореагировавшего кислорода, *г*	Теплота горения на 1 моль O_2, *ккал/моль*	Проц. сгорания
	1,2651	4162	7683	6517	0,9706	214,9	68,2
	1,4133	4163	11273	9587	1,4132	217,1	88,9
	1,2319	4163	7264	6043	0,9015	214,5	65,1
	1,2674	4163	9292	7689	1,1360	216,6	79,7
S_2	1,6377	4161	10382	9237	1,4321	619,2*	99,8
	1,6542	4161	9649	9101	1,3912	628,0*	96,0
	1,3146	4161	8147	7402	1,1465	619,8*	99,6
	1,3762	4161	8809	7725	1,1973	619,4*	99,3
	1,0076	4162	7837	5376	0,8119	635,7*	92,0
Si	1,6843	4160	9206	8490	1,3427	404,7**	97,9
	1,6782	4166	9136	8555	1,3485	406,0**	98,7
	1,6881	4167	9034	8426	1,3203	408,4**	93,0
	1,6857	4166	8861	8085	1,2738	406,2**	92,8
$_5Si_3$	1,5527	4161	8326	7372	1,1318	1658***	98,4
	1,7212	4161	9029	8123	1,2735	1633***	99,3
	1,6948	4162	8782	8070	1,2595	1640***	99,7
	1,7014	4163	9013	8089	1,2585	1646***	99,3
	1,7080	4167	8746	8064	1,2593	1639***	98,9
	1,4454	4161	7860	6707	0,9447	227,2	99,8
	1,7463	4161	9009	8053	1,1440	225,6	100,0
	1,8281	4161	9296	8255	1,1622	227,3	97,1
	1,8787	4162	9290	8434	1,1957	225,7	97,2
	1,5446	4160	8719	7165	1,0172	225,4	100,6

* Теплота горения на 3 моля O_2.
** Теплота горения на 2 моля O_2.
*** Теплота горения на 8 молей O_2.

Рентгеновское исследование продуктов горения кремния дало следу-щие результаты: белый, аморфный с виду, продукт, обильно возгонявши-ся на стенки стакана, не дал диффракционной картины. Темного цве-остаток на дне стакана дал порошкограмму отвечающую элементарном кремнию. Наличие моно-киси кремния в отходящи-газах не исследовалос-Рентгенограмма продукт-сгорания $TiSi_2$, цвет кот-рых варьировал от голубо-до синего, показала нал-чие рутила с примесью ни-ших окислов титана; лини-кристаллических модиф-каций двуокиси кремни-отсутствовали, так же ка-и в случае продуктов гор-ния чистого Si. Для искл-чения влияния неполнот-сгорания, величины тепл-горения Si и TiS-были экстраполированы 100%-ной полноте сгор-ния, как это показано н-рис. 1. Таким образом дл-теплот горения Si и TiS-с образованием только вы-ших продуктов окислени-получаем в результате экс-раполяции

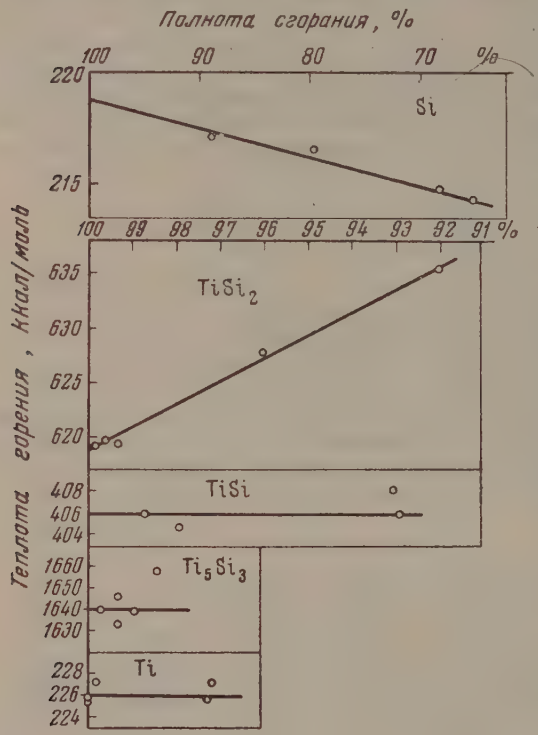


Рис. 1. Зависимость теплот горения от процента полноты сгорания

$$Si\ (крист.) + O_2\ (газ) = SiO_2\ (аморфн.) + 219 \pm 1\ ккал/моль$$

и

$$Ti_{1,066}Si_{1,934}\ (крист.) + 3O_2\ (газ) = 1{,}066\ TiO_2\ (рутил) + 1{,}934\ SiO_2\ (аморфн.) + 619 \pm 1\ ккал/моль.$$

В последнем уравнении молекулярная формула $TiSi_2$ состава $TiSi_{1,}$ пересчитана таким образом, чтобы сумма чисел атомов Ti и Si равнялас трем, что отвечает реакции с тремя молями O_2. Рентгенограммы продукто горения TiSi, Ti_5Si_3 и металлического титана показали наличие рутил и низших окислов титана. Величины теплот горения названных веществ (так же изображенные на рис. 1 в функции от процента полноты сгорания не показали правильного хода с изменением процента полноты сгорания сгорание было достаточно полным и ход значений теплот горения перекрывался случайными ошибками эксперимента. По этой причине в качеств окончательного результата для теплот горения TiSi, Ti_5Si_3 и Ti взяты ариф метические средние, что приводит к следующим значениям (число атомо Ti и Si в молекулярных формулах силицидов увязано с числом молей O_2

$$Ti_{1,021}Si_{0,979}\ (крист.) + 2O_2\ (газ) = 1{,}021\ TiO_2\ (рутил) + 0{,}979\ SiO_2\ (аморфн.) + 406 \pm 1\ ккал/моль;$$

$$Ti_{4,991}Si_{3,009}\ (крист.) + 8O_2\ (газ) = 4{,}991\ TiO_2\ (рутил) + 3{,}009\ SiO_2\ (аморфн.) + 1640 \pm 14\ ккал/моль.$$

$$Ti\ (крист.) + O_2\ (газ) = TiO_2\ (рутил) + 226 \pm 1\ ккал/моль.$$

Сопоставим полученные величины теплот горения Ti и Si с литературными данными по теплотам образования TiO_2 и SiO^*_2. Теплота образования рутила по данным термохимических справочников, варьирует в интервале от 215 до 225 *ккал/моль* [3—5]. Полученная нами теплота образования рутила 223 ± 1 *ккал/моль* хорошо согласуется с последними измерениями этой величины, произведенными Хамфри [12], получившим 225,5 ± 0,2 *ккал/моль*.

Величины теплоты образования SiO_2 колеблются, по данным различных авторов, в интервале 195 [3—5]—210 *ккал/моль* (по наиболее поздним измерениям Хамфри и Кинга [13]).

В последней работе [13] теплота сгорания кремния в бомбе учитывалась путем определения привеса продуктов сгорания после длительного прокаливания их на воздухе.

Как известно, достоверность термохимических данных, полученных методом бомбовой калориметрии, зависит в основном от двух факторов: от точности измерения количества тепла, выделившегося при реакции в бомбе, и от правильности определения процента полноты протекания этой реакции. При этом, определение полноты протекания реакции часто встречает затруднения и содержит опасность появления систематической ошибки, сильно влияющей на окончательный результат измерений, что заставляет относиться к этому фактору с особой внимательностью. В качестве примера можно привести наличие значительной систематической ошибки в измерениях теплоты образования Al_2S_3, имевшейся в работах Сабатье и Першунова [14], установленное автором и А. Ф. Капустинским [15] на основе усовершенствования аналитического контроля полноты протекания реакции в бомбе.

Правильность отмеченного выше была впоследствии подтверждена другим методом в работе Шнейдера и Гаттова [16].

Хотя все вышесказанное об определении полноты протекания реакции в бомбе относится главным образом к прямым определениям теплот образования (при определениях по разности систематические ошибки могут взаимно уничтожаться), с целью дополнительного контроля нами был опробован также и метод длительного прокаливания продуктов реакции на воздухе, использованный в [13].

При этом оказалось, что продукты реакции, содержащие несгоревшие частицы кремния, при прокаливании на воздухе окисляются с большим трудом, вследствие чего могли быть получены заниженные значения привеса кислорода и, следовательно, завышенные данные по полноте сгорания кремния, а отсюда в конечном итоге заниженное значение теплоты образования двуокиси кремния.

Учитывая сказанное, мы ограничились использованием метода непосредственного взвешивания продуктов реакции.

Использование полученных нами величин теплот горения Ti, Si и силицидов для вычисления по разности теплот образования силицидов из элементов, с учетом возможного суммирования экспериментальных ошибок, приводит к уравнениям:

$$1{,}066\ Ti\ (крист.) + 1{,}934\ Si\ (крист.) = Ti_{1{,}066}\ Si_{1{,}934}\ (крист.) + 45 \pm 4\ ккал/моль;$$

$$1{,}021\ Ti\ (крист.) + 0{,}979\ Si\ (крист.) = Ti_{1{,}021}\ Si_{0{,}979}\ (крист.) + 39 \pm 3\ ккал/моль;$$

$$4{,}991\ Ti\ (крист.) + 3{,}009\ Si\ (крист.) = Ti_{4{,}991}\ Si_{3{,}009}\ (крист.) + 147 \pm 12\ ккал/моль.$$

---

* Пересчет теплот горения Ti и Si в бомбе при 30 *атм.* к стандартным условиям, т. е. к протеканию реакции при постоянном давлении в 1 *атм.* с учетом изменения внутренней энергии кислорода с давлением [11] и работы при изменении объема приводит к поправке, увеличивающей теплоту горения на 0,6 *ккал/моль*, т. е. на величину, меньшую ошибки опыта.

Величины теплот образования силицидов указанных составов в пересче на 1 *г-атом* (от суммы атомов Ti и Si), составляющие 15,0 ± 1,3; 19,5 ± 1,5 18,4 ± 1,5 соответственно, представлены на рис. 2 в функции от их процен ного состава. Соединение экспериментальных точек на рис. 2 прямыми лин

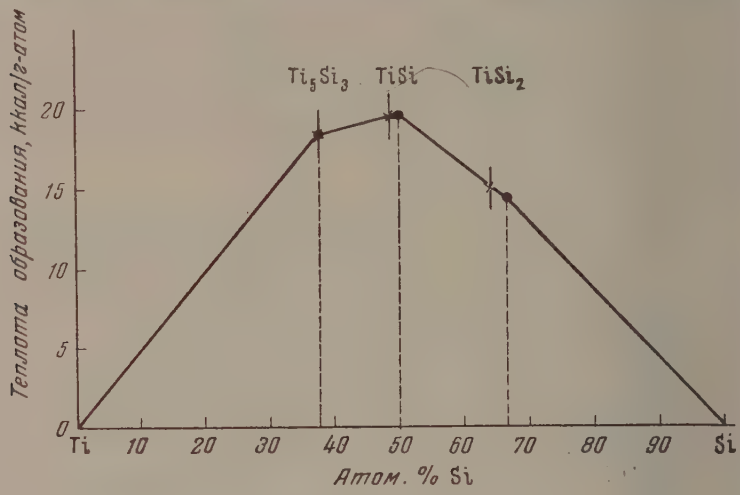


Рис. 2. Теплоты образования в системе титан — кремний

ями [4, 17] и незначительная экстраполяция до стехиометрических сост вов приводит к уравнениям:

$$Ti\,(крист.) + 2Si\,(крист.) = TiSi_2\,(крист.) +$$

$$+ 14{,}3 \pm 1{,}5 \text{ ккал / г-атом или } 42{,}9 \pm 4{,}5 \text{ ккал / моль};$$

$$Ti\,(крист.) + Si\,(крист.) =$$

$$= TiSi\,(крист.) + 19{,}6 \pm 1{,}5 \text{ ккал / г-атом или } 39{,}2 \pm 3{,}0 \text{ ккал / моль};$$

$$5Ti\,(крист.) + 3Si\,(крист.) =$$

$$= Ti_5Si_3\,(крист.) + 18{,}4 \pm 1{,}5 \text{ ккал / г-атом или } 147 \pm 12 \text{ ккал / моль}.$$

Согласно часто соблюдающейся правильности, теплоты образования грамм-атом в бинарных неорганических системах тем выше, чем выше т пература плавления соответствующего соединения [4, 17]. Температуры пл ления $TiSi_2$, TiSi и Ti_5Si_3 равны 1540 ± 5°, 1760 ± 15° и 2120 ± 15°, соответ венно [1, 2]. Таким образом, казалось, можно было бы ожидать непрерывн возрастания грамм-атомных теплот образования от $TiSi_2$ через TiSi к Ti_5 Однако следует отметить, что TiSi, образующийся по перитектической акции между Ti_5Si_3 и расплавом, не может сопоставляться в указан смысле с силицидами Ti_5Si_3 и $TiSi_2$, имеющими открытые максимумы диаграмме состояния.

Полученные нами теплоты образования сравнимых соединений Ti_5 и $TiSi_2$ отвечают ходу температур плавления, теплота же образова TiSi выпадает из этого ряда, являясь для данной системы максимальн В этом отношении система титан — кремний напоминает систему сурьма цинк, в которой максимум теплот образования приходится на наибо легкоплавкое перитектическое соединение ZnSb [17].

В заключение выражаю благодарность чл.-корр. АН СССР Н. В. А еву за помощь в постановке настоящей работы и ценные критические мечания.

ВЫВОДЫ

Методом сожжения в бомбе определены теплоты горения Ti, Si и силицидов титана $TiSi_2$, TiSi и Ti_5Si_3. На основе полученных данных вычислены теплоты образования силицидов из элементов:

$$\Delta H^0_{298}\ TiSi_2 = -42{,}9 \pm 4{,}5; \quad \Delta H^0_{298}\ TiSi = -39{,}2 \pm 3{,}0$$

$$\Delta H^0_{298}\ Ti_5Si_3 \pm -147 \pm 12\ \textit{ккал / моль}.$$

Институт металлургии им. А. А. Байкова АН СССР
Лаборатория кристаллохимии

Поступила
11.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Глазунов, Е. К. Молчанова, Диаграммы состояний сплавов титана, Гос. изд-во оборонной промышленности, М., 1954.
2. M. Hansen, H. D. Kessler a. D. J. Mc Pherson, Trans. of Amer. Soc. for Metals, 44, 518, 1952
3. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамовский, Л. Г. Ченцова, Б. И. Анваер. Термические константы неорганических веществ, Изд. АН СССР, М.—Л., 1949.
4. О. Кубашевский и Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИЛ, М., 1954.
5. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine a. I. Jaffe, Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, USA, Circular of N. B. S. 500. 1952.
6. Gmelin's Handbuch der anorg. Chemie, 8 Aufl., 1926, Leipzig — Berlin.
7. Ф. Тредвелл, Курс аналитической химии, М.—Л., Гос. н.-техн. изд-во, 1931.
8. В. Ф. Гиллебранд и Г. Э. Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу, ОНТИ, М., 1937.
9. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, Изд-во МГУ, М., 1954.
10. R. S. Jessup, C. B. Green, B. S. J. Research, 13, 469, 1934.
11. P. E. Snyder a. H. Seltz, Journ. Amer. Chem. Soc., 67,, 683, 1945.
12. G. L. Humphrey, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 1587, 1951.
13. G. L. Humphrey a. E. G. King, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 2041, 1952.
14. И. А. Коршунов, Журн. физ. химии, 13, 703—704, 1939.
15. А. Ф. Капустинский и Ю. М. Голутвин, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 192, 1951.
16. A. Schneider und G. Gattow, Z. für anorg. und allg. Chem., 277, 49, 1954.
17. F. Weibke und O. Kubaschewski, Thermochemie der Legierungen, Berlin, 1943.

ОБРАЗОВАНИЕ ЦИНКОСУЛЬФИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ ПРИ ОТСУТСТВИИ ПЛАВНЕЙ И СТРОЕНИЕ ЦЕНТРОВ СВЕЧЕН

А.А. Бундель

Синтез цинкосульфидных люминофоров осуществляется обычно про ливанием при высоких температурах шихты, состоящей из сульфида цин соли активирующего металла и плавня. Последними в большинстве с чаев служат галогениды щелочных и щелочноземельных металлов. І вестно, что при обычных условиях синтеза (прокаливание при температу около 1000° С в течение нескольких минут или десятков минут) без пла получаются нелюминесцирующие или слабо люминесцирующие препа ты [1].

Существуют указания, что замена одного плавня другим вызывает некото изменение спектра свечения [2, 3]. Это привело Ленарда [1] к мысли о том, что пла внедряются вместе с активатором в основное вещество люминофора и непосредстве участвуют в построении центров свечения. В дальнейшем эта точка зрения получ широкое распространение, в последнее время, особенно благодаря работам Крёг с сотрудниками [4, 6]. Ими, а несколько позже Бьюбом [7, 8], было показано ана тически, что цинкосульфидные люминофоры, прокаленные с плавнями — хлорида содержат следы хлора, который не может быть удален отмывкой водой.

В то же время существует достаточное число работ [9—14] авторитетных авто получавших цинксульфидные люминофоры с обычными свойствами без примене плавней. Казалось бы, что это однозначно доказывает неправильность гипотезы участии плавня в построении центров свечения; однако сторонники ее истолковыв такие опыты, как результат недостаточной чистоты применявшихся для синтеза п паратов, связанной с мнимой трудностью удаления следов хлора из исходных веще [2, 15].

Химическое строение центра свечения и связанные с ним кристал химические взаимоотношения между центрами свечения и пространств ной решеткой основного вещества являются основной проблемой хим кристаллофосфоров. Она тесно связана с ролью плавней при синте В настоящем сообщении мы ограничиваемся более узким вопросом о принципиальной необходимости плавней при образовании сульфидн люминофоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сульфид цинка получался осаждением из раствора сульфата. Для удаления х ридов, исходный $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ марки «х. ч.» трижды упаривался с H_2SO_4 в кварце чашах, после чего растворялся в воде, освобожденной от хлора. Последняя гото лась двукратной перегонкой обычной дестиллированной воды в кварцевой аппарат над свежеосажденной окисью серебра, причем принимались эффективные меры к деленію брызг; после этого вода перегонялась еще раз над металлическим магни

Очистка раствора $ZnSO_4$ от тяжелых металлов производилась описанным на ранее способом [16]. Необходимый для дробного осаждения гидроокисей аммиак товился разложением трижды перекристаллизованного $(NH_4)_2SO_4$ марки «х. ч.» р твором NaOH, полученным из металлического Na, и не содержащей Cl^- воды. І для дробного осаждения сульфидов примесей и окончательного осаждения ZnS по чался из трижды перекристаллизованного Na_2S марки «ч. д. а.» и прокипячен H_2SO_4.

Осаждение ZnS велось при кислотности от 0,4 до 0,7 *N*. При этом ZnS выпад в виде крупных чешуй, что ускоряет и облегчает отмывку осадка. Для предупреж ния окисления промывка велась водой, очищенной от Cl^-, содержащей H_2S. По отсасывания на воронке осадок содержал не более 20% воды. Он высушивался в пуле из стекла пайрекс в вакууме при 120°, после чего ампулы запаивались. В та виде препарат хранился до употребления.

Поскольку пары HCl и NH_4Cl почти всегда содержатся в воздухе лабораторных ещений, то, во избежание загрязнения препарата Cl^-, получение ZnS велось в по-ении, где до этого никаких химических работ не производилось.

Для определения Cl^- в полученном ZnS он окислялся минимальным количеством O_3 в запаянной ампуле. Кислота марки «х. ч.» предварительно очищалась трехкрат-о перегонкой с небольшим количеством прокипяченой H_2SO_4, причем отбиралась ня фракция погона. После разбавления водой в отношении 1 : 10 никакого по-ения с $AgNO_3$ не наблюдалось. После нагревания в кварцевой ампуле в контроль-опыте и такой же обработки слабая опалесценция появлялась через 15—20 мин. ая же опалесценция наблюдалась и в растворе после разложения ZnS. В контроль-опытах к сульфиду добавлялся NaCl из расчета $1 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ *г* Cl^-/*г*ZnS. ле окисления Cl^- обнаруживался в опытах с $5 \cdot 10^{-6}$ и $1 \cdot 10^{-5}$ *г* Cl^-. Отсюда ует, что наш препарат содержал менее $5 \cdot 10^{-6}$*г* Cl^-/*г*ZnS.

Определение SO^{2-}_4 производилось нефелометрически с $BaCl_2$ в водной вытяжке репарата и в растворе после разложения его HCl. Первым способом найдено $)^{-5}$, вторым $14 \cdot 10^{-5}$ *г*/*г* ZnS.

Препарат содержал Zn — 63,51% ± 0,09%, S — 35,70 ± 0,04%; летучих приме-($H_2O + H_2S$) — 0,57% ±0,12%. Избыточная сера против стехиометрии ZnS не тяется экстракцией $CHCl_3$ и CS_2. При нагревании в вакууме отдача серы начи-ся около 450°. Это заставляет признать, что избыточная сера присутствует в свя-ном состоянии, повидимому, в виде дисульфида [17—19].

В согласии с данными Грилло [20], наличие в препарате избытка серы позволяет ко удалить из него кислородсодержащие примеси. После нагревания в запаянной рцевой ампуле в атмосфере аргона или в вакууме до 500—550°, в газовой фазе аруживается присутствие SO_2 по обесцвечиванию раствора иода, положительной кции на SO^{2-}_4 в растворе, а также органолептически. При повторном нагревании в запаянной ампуле SO_2 уже не обнаруживается, а определение SO^{2-}_4 в препарате выше) дает величины, не превосходящие точности определений ($2—3 \cdot 10^{-5}$ *г*/*г*ZnS) Подобным же образом были приготовлены CdS, CuS и Ag_2S. Содержание в них также не превосходило чувствительности применявшегося нами метода анализа 0^{-6}*г* Cl^-/*г*ZnS).

Полученный препарат ZnS, прокаленный с добавкой 5% NaCl ($3 \cdot 10^{-2}$ $^-$/*г*ZnS), дает люминофор с яркой голубой люминесценцией в полосе с мак-мумом около 470 *mμ* и коротким голубым послесвечением. Тот же суль-д после прокалки без плавня, как в открытых тиглях, так и в закрытых бирках в атмосфере аргона, обнаруживает при возбуждении от лампы К-4 с фильтром Вуда (расстояние до горелки 30 *см*) едва заметную лю-несценцию. При возбуждении с применением конденсатора (кварцевая ба на 500 *мл* с дестиллированной водой), яркость свечения этих препара-составляла около 5% яркости люминофора, прокаленного с плавнем.

Эти результаты полностью согласуются с давно известными наблюде-ими о необходимости введения плавня для получения люминесцирую-х препаратов и могли бы рассматриваться как дополнительное доказа-ьство участия плавня в построении центров свечения. Однако можно дположить, что отсутствие способности к люминесценции у препаратов, окаленных без плавня, обуславливается только недостаточной скоростью разования люминофора при отсутствии энергично действующего минера-затора.

Для проверки этого предположения ZnS без добавки плавня был под-гнут длительной прокалке при той же температуре, в условиях, исклю-щих возможность взаимодействия с какими-либо посторонними ве-ствами. ZnS помещался в кварцевую ампулу, которая эвакуировалась и 150° С до давления $1 \cdot 10^{-4}$ *мм* рт. ст., запаивалась при разрежении и гревалась 3 часа при 800° С для восстановления кислородсодержащих имесей. По охлаждении ампула вскрывалась, эвакуировалась до 10^{-4} *мм* рт. ст. при 700° для удаления избыточной серы, дважды промы-лась аргоном и вновь запаивалась под давлением $1 \cdot 10^{-4}$ *мм* рт. ст. пулы с ZnS выдерживались при 950±25° С в течение 64 час. Через каж-е 4 часа ампулы охлаждались и производились измерения спектра све-ния препарата на спектрометре Хильгера с поляризационным фотомет-м Барфита. Возбуждение линией 365 *mμ* и наблюдение производились рез стенку ампулы. Лампа ПРК работала на напряжении, стабилизи-ванном с точностью до±0,5%, поэтому площади под кривой спектраль-

ного распределения или ординаты в точке максимума могли служи и мерой выхода люминесценции при условии постоянства поглощения п парата в длинноволновом ультрафиолете. Для проверки параллель производились измерения яркости свечения при возбуждении рентген скими лучами фотометр Пульфриха по отношению препарату, прокаленному NaCl. Параллелизм в изм нении яркости свечения п обоих видах возбужден показывает, что оно дей вительно обусловлено изм нением выхода люминесце ции со временем. Получен результаты представлены рис. 1 и 2.

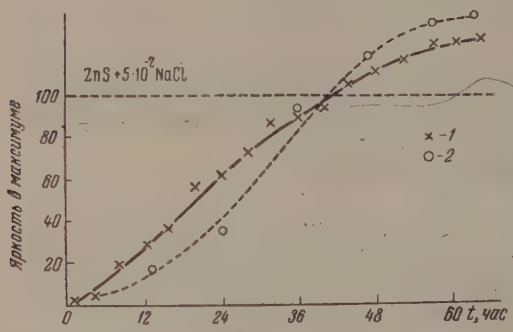


Рис. 1. Влияние продолжительности прокалки на выход люминесценции ZnS.Zn при отсутствии плавня: *1* — возбуждение ультрафиолетом с λ 365 mμ; *2* — возбуждение рентгеновскими лучами

Как видно из рис. 1 увеличением времени пр калки яркость свечения выход люминесценции во растают; через 40 час. о становятся равными яркос и выходу люминесценц люминофора, приготовленного с 5% NaCl при той же температуре, а чер 64 часа уже превышают их на 25—30%.

Осуществить длительную прокалку ZnS в присутствии NaCl не удалос При увеличении продолжительности прокалки с 30 до 60 мин. яркос свечения не изменяется; при дальнейшем увеличении длительности прокалки имеет место сильная коррозия стенок ампулы под действием NaCl, яркость свечения падает, а в спектре появляются полосы меди и железа. При отсутствии плавня никаких следов коррозии стенок ампулы незаметно даже после прокалки в течение 64 час.

Подобные же опыты проведены с неактивированными преднамеренно смешанными люминофорами $ZnS_{80}CdS_{20}$ и $ZnS_{55}CdS_{45}$, а также с ZnSAg $1\cdot10^{-4}$ и ZnS·Cu $1\cdot10^{-4}$. В последних случаях активатор вводился в виде CuS и Ag_2S.

Результаты приводятся в табл. 1, где даны яркости свечения лиминофоров, приготовленных без плавня, по отношению к яркости свечения соответствующих препаратов, полученных прокалкой с плавнем в течение 30 мин. при 950° С.

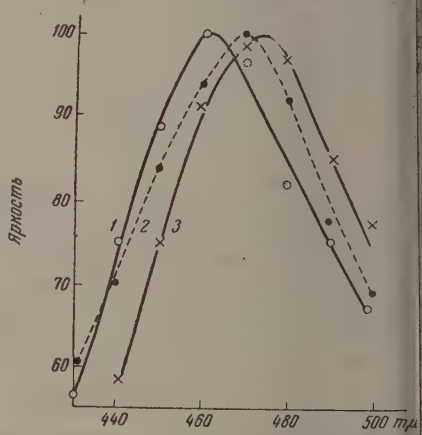


Рис. 2. Влияние продолжительнос прокалки при отсутствии плавня спектр люминесценции ZnS·Zn. Криві нормированы по максимуму: *1* — пр калка 0,5 часа; *2* —32 часа; *3* — 64 ча

Описанные выше опыты по получению люминофоров с обычными свой ствами при отсутствии плавней доказывают, что центры свечения образую ся только за счет основного вещества (ZnS, ZnS·CdS) или основного вещес ва и активатора (ZnS·Cu, ZnS·Ag). Вместе с тем твердо установлено, чт в люминофорах, прокаленных с хлоридными плавнями, всегда содержи ся некоторое количество Cl^- [7, 8]*, не удаляемого отмывкой водой. Иногд

* Первые данные о количестве Cl^-, содержащегося в цинксульфидных люмино форах, принадлежит Крёгеру, Холлигману и Смиту. Однако примененная авторам

г факт расценивают как прямое доказательство участия плавней в об-
зовании центров свечения. Однако он не имеет силы безупречного логи-
кого аргумента, поскольку не было доказано, что не удаляемый
ывкой хлор содержится только в люминесцирующих препаратах.
При контроле качества промышленных сульфидных люминофоров мы
да обнаруживали в них присутствие не удаляемого отмывкой Cl^-
онцентрациях порядка $1 \cdot 10^{-4}$, т. е. близких к приводимым Бьюбом
8]. Содержание Cl^- тем выше, чем больше в препарате крупных частиц.

Таблица 1

Изменение яркости свечения с продолжительностью прокалки (950°) при возбуждении линией 365 mμ в процентах к яркости свечения соответствующих люминофоров, прокаленных с 5% NaCl в течение 30 мин. при 950°

Продолжительность прокалки в час.	$ZnS_{80}CdS_{20}$	$ZnS_{55}CdS_{45}$	ZnS·Ag $1 \cdot 10^{-4}$	Zn.S Cu $1 \cdot 10^{-4}$
0,5	11	41	6	30
4	34	101	—	—
6	56	—	28	62
8	80	108	80	—
12	85	103	85	—

ержание хлора не изменяется существенно, если перед отмывкой водой
лить поверхностный слой кристаллов растворением в HNO_3. Наоборот,
и светосостав просто измельчить растиранием в ступке, то при отмывке
ой содержание неудаляемого Cl^- сразу сильно снижается. Это застав-
т предположить, что плавень удерживается в межкристаллитных про-
анствах.

Таблица 2

Содержание хлора, не удаляемого отмывкой водой

	ZnS, прокаленный с 5% NaCl при 950°, после удаления поверхностного слоя растворением в HNO_3	ZnS, прокаленный в тех же условиях, после растирания и отмывки водой	$CaWO_4$, прокаленный с $CaCl_2$	FeS, прокаленный с NaCl
Содержание Cl^-, г/гZnS	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$0,7 \cdot 1 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 1 \cdot 10^{-4}$

Для проверки нами проведено определение содержания неотмываемого
Я в $CaWO_4$ и FeS, прокаленных с $CaCl_2$ и NaCl соответственно. Люминес-
ция вольфраматов представляет молекулярное свечение — носителем

питическая процедура не могла дать правильных результатов: 0,5 г ZnS растворя-
ь в 0,4 мл 4 N HNO_3, причем, по описанию, получался прозрачный раствор, а вы-
вшаяся сера собиралась поверх жидкости; Cl^- в растворе определялся нефело-
рически. Очевидно, что это невозможно, так как количество взятой для раствере-
ZnS кислоты составляет всего $^1/_8$ часть необходимого по реакции $3ZnS + 8HNO_3 =$
$S + 4H_2O + 2NO + 3Zn(NO_3)_2$. Нельзя допустить какой-либо опечатки, по-
льку ход анализа описан одинаково в двух статьях [4,5], а полученным резуль-
м авторы придают принципиальную важность.

люминесцентных свойств является не какое-либо образование типа «ц тров свечения» сульфидных люминофоров, а сам анион WO_4^{2-}; FeS вооб не является люминофором.

В обоих случаях препараты перед анализом подвергались травлен для удаления поверхностного слоя *. Полученные результаты приведе в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Описанные опыты позволяют сделать выводы, относящиеся к основн вопросам химии сульфидных люминофоров. Они показывают, что обра вание неактивированных преднамеренно ZnS- и ZnS·CdS- люминофо происходит только за счет вещества самого сульфида, а при введении ак ваторов — за счет основного вещества и активатора. Плавни или кие-либо иные посторонние вещества не участвуют в образовании цент свечения **. Одновременно они показывают, что в синтезе сульфидных л минофоров плавень играет роль минерализатора, оказывая ускоряю действие на процесс формирования люминофора.

Этот вывод согласуется с ранее известными фактами, о которых, од ко, часто забывают. При отсутствии плавней люминофоры с обычны свойствами получались и ранее в условиях, где скорость образова люминофора должна увеличиваться. Для этого достаточно повыс давление во время прокалки при обычных температурах [10], повыс температуру при обычном давлении [8, 12]; повысить и давление, и тем ратуру [22]; довести ZnS до плавления [9]; увеличить продолжительно прокалки при обычных давлениях и температурах [13]; перейти от Z к основному веществу с большей кристаллизационной способностью, пример к смешанным кристаллам ZnS. CdS ([14, 11], наши опыты).

Без плавня несветящиеся препараты получаются только в особых ус вия — при кратковременной прокалке в области сравнительно низк температур и давлений. Превратное мнение о характере действия плав возникло лишь потому, что, проводя синтез при обычных температур и давлениях, продолжительность прокалки оставляли той же, что и присутствии плавней

Уяснению роли плавней, состоящей в изменении кинетики образован люминофора, в значительной мере помешало обнаружение присутств следов плавня в готовом люминофоре. Однако уже Бьюб правильно метил, что выход люминесценции чрезвычайно быстро возрастает при у личении содержания плавня в шихте, хотя при этом содержание неу ляемого отмывкой Cl^- в люминофоре не изменяется. С. В. Стародуб и Н. И. Тимохина [23], изучавшие на примере NaCl механизм образован агрегатов из отдельных кристалликов, показали, что срастание посл них происходит путем образования шестообразных перемычек и яче стых структур. С этим хорошо согласуются наши опыты по уменьшен

* Подробное описание препаратов и методов анализа дано в [16].

** В последнее время Риль и Ортман [21] приписывают особую роль кислор в образовании центров свечения. В том случае, если результаты их опытов расходя с данными других авторов, они не всегда убедительно объясняют это нечисто эксперимента в этих работах и неконтролируемым проникновением кислорода в ре ционное пространство. В наших опытах прокалка велась в атмосфере аргона давлении около $1 \cdot 10^{-4}$ *мм* рт. ст. Аргон содержал 0,003% кислорода. При запол нии ампул, в которых производилась прокалка, на каждый грамм ZnS приходил около 1 *мл* незаполненного пространства; следовательно, количество кислоро приходившееся на 1 *г* ZnS, не превышало $2 \cdot 10^{-10}$ *г*. Для исключения возможности д фузии кислорода извне через стенку ампулы, последняя помещалась во вторую ам лу, в которой во время прокалки поддерживалось давление в $1 \cdot 10^{-4}$ *мм* рт.

По окончании опыта давление в ампуле с ZnS проверялось трансформатором Тес заметного увеличения давления ни разу не было обнаружено. Таким образом, на опыты ставят под сомнение правильность модели центров свечения, предложен Рилем и Ортманом.

ичества невымываемого хлора в люминофоре после его измельчения. личие Cl^- в люминофоре с молекулярным свечением ($CaWO_4$) и в ществе, вовсе не являющемся люминофором (FeS), показывает, что фик- ия следов плавня никак не связана с участием его в образовании цент- свечения.

Как уже говорилось выше, сторонники гипотезы об участии плавня бразовании центров свечения склонны объяснить появление люминес- тных свойств у люминофоров, приготовлявшихся без плавня, невозмож- тью удалить полностью хлориды из исходных веществ. Возможно, что парат ZnS, использованный нами, также содержал следы хлора. При- нные ранее анализы позволяют утверждать, что содержание в нем ра не могло превышать $5 \cdot 10^{-6}$ *г/г* ZnS. Прокалка препарата в течение ин. без добавления плавня дает почти несветящийся продукт при обыч- условиях возбуждения, что можно рассматривать как люминес- тно-аналитическое подтверждение отсутствия в нем хлора. Более точ- знание количества хлора в нашем препарате не могло бы повлиять на оды. Если бы хлор-ион действительно присутствовал в центрах све- ия, то по кристаллохимическим причинам отношение числа ионов хлора исслу ионов (атомов) активатора в центре должно было бы оставаться ее или менее постоянным, а число центров свечения, и, следовательно, ичина выхода люминесценции определялась бы концентрацией компо- та, присутствующего в меньшем количестве. При приготовлении люми- оров $ZnS \cdot Ag1 \cdot 10^{-4}$ и $ZnS \cdot Cu1 \cdot 10^{-4}$ с 5% NaCl молярная концентрация в шихте почти в 10^3 раз больше концентрации активатора, поэтому ь активатор должен быть связан в центрах свечения. При приготов- ии тех же люминофоров без плавня из нашего препарата ZnS ($c_{Cl^-} \leqslant$ $\cdot 10^{-6}$ *г/г* ZnS) концентрация Cl^- примерно в 20 раз меньше концентрации иватора, поэтому концентрация центров и выход свечения должны были ь во много раз меньше, чем в первом случае. Однако даже после срав- ельно кратковременного прокаливания (6 и 12 час., соответственно), ость свечения у $ZnS \cdot Cu1 \cdot 10^{-4}$ составляет 62%, а у $ZnS \cdot Ag1 \cdot 10^{-4}$ —85% ости препаратов, прокаленных с 5% NaCl

ВЫВОДЫ

1. При прокаливании ZnS, ZnS. CdS, $ZnS \cdot Ag1 \cdot 10^{-4}$ и $ZnS \cdot Cu1 \cdot 10^{-4}$ без авня в течение достаточно долгого времени получаются люминофоры с чной яркостью и спектральным составом свечения. Это доказывает, что авни не участвуют в образовании центров свечения.

2. Наличие следов плавня в люминофоре связано с фиксацией его межкристаллитных пространствах.

3. Роль плавня при образовании люминофоров состоит в воздействии кинетику формирования люминофора.

Институт рентгенологии и радиологии
им. В. М. Молотова
Москва

Поступила
14.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

P. Lenard, F. Schmidt, R. Tomashek, Handbuch d. exper. d. Phys., т. XXIII, Lh. I., Lpz., 1923.
A. Guntz, Assoc. Franc. p. Advance Sci. Alger, 83, 1930.
М. А. Константинова-Шлезингер и др., Изв. АН СССР, сер. физич., 15, 730, 1951.
F. Kröger, G. Helligman, Trans. Electrochem. Soc., 96, 68, 1949.
F. Kröger, N. Smit, G. Helligman, Physica, 15, 990, 1949.
F. Kröger, Y. Dikhoff, Physica, 16, 297, 1950.
K. Bube, Journ. Chem. Phys., 19, 985, 1951.
K. Bube, Journ. Chem. Phys., 20, 708, 1952.
E. Tiede, A. Schleede, Ber., 53, 1721, 1920.
E. Stuck, Zs. phys. Chem. A, 186, 19, 1940.

11. A. Smith, Trans. Electrochem. Soc., 96, 75, 1949.
12. K. Coustal, Journ. de chim. phys., 28, 277, 1931.
13. H. Leverenz, F. Seitz, Journ. Appl. Phys., 10, 479, 1939.
14. K. Kamm, Ann. d. Phys. [5], 30, 333, 1937.
15. М. В. Григорьев, Изв. АН СССР, сер. физич., 15, 700, 1951.
16. А. А. Бундель, О состоянии активаторов в люминесцирующем сульфиде цинка. Диссертация, Ин-т Рентгенол. и Радиологии им. Молотова, 1955.
17. E. Grillot, C. R., 230, 1159, 1950.
18. E. Grillot, C. R., 230, 543, 1950.
19. K. Gloor, Helv. Chim. Acta, 20, 853, 1937.
20. E. Grillot, M. Bancie-Grillot, C. R., 231, 966, 1950.
21. Н. Риль, Г. Ортман, Журн. общ. химии, 25, 1057, 1289, 1955.
22. L. Wesh, K. Kamm, Герм. пат. 682660, 28.IX.1939.
23. С. В. Стародубцев, Н. И. Тимохина, ДАН, 62, 619, 1948.

КИНЕТИКА РАСПАДА МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ В СРЕДАХ H_2SO_4— H_2O И P_2O_5 — H_2O

А. И. Гельбштейн, Г. Г. Щеглова и М.И. Темкин

Согласно Гамметту [1] (см. также изложение А. И. Шатенштейна 2) в ряде реакций, катализируемых концентрированными кислотами, полняется пропорциональность между константой скорости реакции k кислотностью среды h_0:

$$k = mh_0. \tag{1}$$

И этом кислотность определяется уравнением:

$$h_0 = a_{H^+} \frac{f_B}{f_{BH^+}}, \tag{2}$$

a_{H^+} — активность протона, f_B и f_{BH^+}— коэффициенты активности осно- ия B и его соединения с протоном BH^+, отнесенные к идеальному вод- му раствору как стандартному состоянию; принимается, что отношение f_{BH^+} в данной среде не зависит от природы основания, по крайней мере рближенно.

Пропорциональность k и h_0 была, в частности, установлена Гамметтом л реакции распада муравьиной кислоты

$$HCOOH = CO + H_2O, \tag{3}$$

основе данных о скорости этой реакции в смесях H_2SO_4 — H_2O, полу- ных Ширцем [3].

Константа скорости реакции является сложной величиной, зависящей значений энергии активации и частотного (предэкспоненциального) фак- а. Для понимания закономерностей кислотного катализа важно рас- нить изменения этих величин при изменении состава среды.

Наличие данных о температурной зависимости кислотности [4] поз- ляет осуществить это. Так как температурная зависимость k для реакции Ж была изучена Ширцем недостаточно, мы выполнили вновь измерения рости этой реакции в смесях H_2SO_4 — H_2O при различных температу- . Наряду с этим были выполнены такие же измерения в крепких фос- ных кислотах *. Кислотность этих сред при различных температурах а изучена ранее [4]. Скорость реакции в крепких фосфорных кислотах дставляет особый интерес с точки зрения проверки уравнения (1), как их кислотность проходит через максимум при определенном со- ржании P_2O_5 (79,8 вес. %). Таким образом согласно уравнению (1) здесь дует ожидать, в определенной области составов, падения скорости кции при увеличении содержания P_2O_5, несмотря на то, что реакция состоит в отщеплении воды.

Сопоставление скорости реакции в двух средах: H_2SO_4 — H_2O и $_5$—H_2O при одинаковом значении кислотности позволяет судить о лянии других свойств среды на скорость реакции кислотного катализа.

---

* Крепкими фосфорными кислотами называются растворы, состоящие из P_2O_5 $_2O$, причем содержание H_2O меньше отвечающего формуле H_3PO_4.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Гомогенный распад HCOOH изучался в статических условиях. Скорость реакци определялась по объему выделяющейся окиси углерода. Для проведения опы в круглодонную колбу со шлифом, емкостью 100 *мл*, заливалась серная или крепка фосфорная кислота определенного состава в количестве 70 *г*. Внутрь колбы помещ лась тонкая стеклянная ампула с то ной навеской муравьиной кислоты, к превышавшей 0,4 *г*. Колба погружала в масляный термостат, закреплялась в приспособлении для встряхивания соединялась каучуковой трубкой чер хлоркальциевую трубку с системой бю реток (рис. 1). Температура в термост те поддерживалась с точностью 0,1°. После выдерживания колбы в течен 1—2 час. при температуре реакции, а пула с муравьиной кислотой разбив лась о дно колбы, и включалась систе механического встряхивания, обесп чивавшая интенсивное перемешиван в ходе реакции. Этим предотвращало пересыщение раствора окисью углерод При помощи системы бюреток период чески измерялся объем выделившей окиси углерода. Приготовление и ан лиз крепких фосфорных кислот про водились, как описано ранее [5].

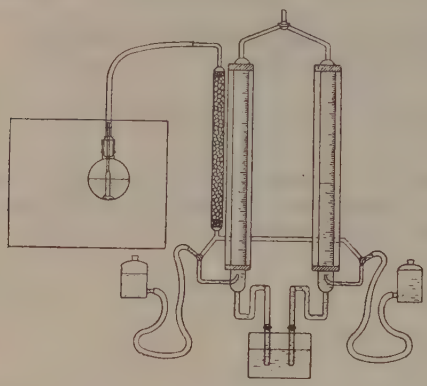


Рис. 1. Схема установки

Данные по скорости разложения HCOOH в крепких фосфорных кисл тах и в серной кислоте описываются кинетическим уравнением перво порядка.

С целью избежать ошибки, связанной с неточностью фиксирования м мента начала реакции, расчет констант проводился по уравнению:

$$k = \frac{1}{\tau_1 - \tau_2} \ln \frac{a - x_1}{a - x_2},$$

где a — объем окиси углерода, отвечающий полному разложению исходной навески муравьиной кислоты, x_1 и x_2 — объемы окиси углерода (при тех же условиях), выделившейся к моментам времени τ_1 и τ_2 соответственно (время в секундах).

В каждом опыте определялось от 5 до 30 значений k. Их отклонение от средней величины не превышало 6%.

Средние значения констант скорости приведены в табл. 1 и 2. Данные табл. 1, представленные также на рис. 2, показывают, что каталитическая активность системы $P_2O_5 - H_2O$, измеряемая константой скорости разложения муравьиной кислоты, проходит через максимум при содержании около 79,8 вес %. P_2O_5, отвечающем формуле $H_4P_2O_7$. Этот же состав обладает максимальной кислот стью [4].

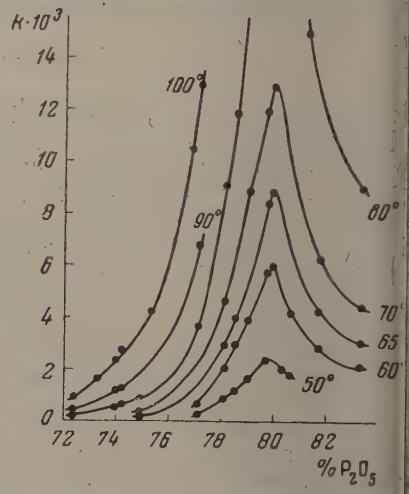


Рис. 2. Разложение HCOOH в крепк фосфорных кислотах

Таким образом, наглядно показано, что крепкие фосфорные кисло действуют при распаде муравьиной кислоты как кислотный катализат а не «обезвоживающее средство». Действительно, трудно предположить, обогащение системы фосфорным ангидридом может уменьшать ее обез живающее действие.

Таблица 1

Разложение муравьиной кислоты в крепких фосфорных кислотах

Вес. % P_2O_5	Температура, °C	Константа скорости $k \cdot 10^3$, сек.$^{-1}$	Функция кислотности H_0	$\lg k + H_0$	Энергия активации A, кал/моль	$\lg B$
72,4	80	0,22	—4,28	—7,94	28 000	9,4
	90	0,45	—4,13	—7,48		
	100	0,94	—3,98	—7,00		
74,2	80	0,63	—4,47	—7,67	27 900	9,5
	90	1,25	—4,32	—7,23		
	100	2,74	—4,17	—6,73		
74,9	65	0,25	—4,77	—8,37	27 300	9,3
	70	0,36	—4,69	—8,13		
	80	0,84	—4,54	—7,62		
77,1	50	0,30	—5,19	—8,71	26 600	9,3
	60	0,69	—5,04	—8,20		
	80	3,64	—4,74	—7,18		
	90	6,81	—4,59	—6,76		
	100	13,04	—4,44	—6,33		
78,0	50	0,90	—5,27	—8,32	25 800	9,1
	60	2,08	—5,12	—7,80		
	65	2,96	—5,05	—7,58		
	70	4,54	—4,97	—7,31		
	80	9,16	—4,82	—6,86		
	100	30,90	—4,52	—6,03		
78,5	50	1,21	—5,30	—8,22	25 900	9,3
	60	3,00	—5,15	—7,63		
	—65	4,00	—5,07	—7,47		
	80	11,90	—4,85	—6,77		
79,0	50	1,70	—5,31	—8,08	25 500	9,2
	60	3,94	—5,17	—7,57		
	70	8,91	—5,02	—7,07		
79,7	50	2,40	—5,32	—7,94	25 000	9,0
	60	5,80	—5,18	—7,42		
	70	12,00	—5,03	—6,95		
	75	17,96	—4,95	—6,70		
	80	25,84	—4,89	—6,48		
81,7	60	2,87	—4,75	—7,29	25 000	9,1
	65	4,30	—4,67	—7,04		
	70	6,24	—4,60	—6,80		
83,3	60	2,16	—4,44	—7,11	24 800	9,2
	65	3,10	—4,36	—6,87		
	70	4,58	—4,29	—6,64		
	80	9,30	—4,14	—6,17		

В литературе по катализу имеется ряд указаний на то, что пирофосфорная кислота $H_4P_2O_7$ обладает большей каталитической активностью, чем орто- и метафосфорные кислоты, что согласуется с нашим результатом.

Зависимость констант скорости реакции от температуры, представленная в координатах $\lg k$, $1/T$, дает для крепких фосфорных кислот различного состава прямые линии. Наклон этих прямых позволяет найти величину E, в соответствии с уравнением:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}. \qquad (4)$$

Таблица

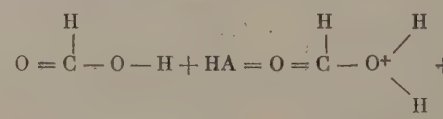
Разложение муравьиной кислоты в серной кислоте

Вес. % H_2SO_4	Температура, °C	Константа скорости $k \cdot 10^3$, сек.$^{-1}$	Функция кислотности H_0	$\lg k + H_0$	Энергия активации A, *кал*/*моль*	$\lg B$
80,7	60	0,20	—7,04	—10,74	26 600	6,7
	70	0,55	—6,98	—10,24		
	80	1,50	—6,93	— 9,75		
85,6	50	0,49	—7,77	—11,08	26 100	6,6
	60	1,44	—7,70	—10,54		
	70	3,80	—7,63	—10,05		
90	40	0,90	—8,25	—11,30	25 700	6,7
	50	2,69	—8,18	—10,75		
	60	7,55	—8,10	—10,22		
96,3	20	1,07	—9,12	—12,09	25 200	6,7
	30	3,63	—9,03	—11,47		
	40	11,30	—8,94	—10,89		
98,2	15	4,68	—9,67	—12,00	24 500	6,6
	20	9,00	—9,62	— 11,67		
	25	15,57	—9,57	—11,38		

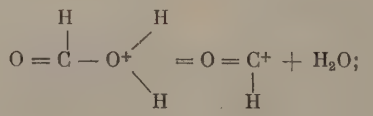
E можно назвать кажущейся энергией активации, так как уравнение не учитывает изменения кислотности среды с температурой. В диапазо содержаний P_2O_5 от 72,4 до 83,3 вес. % величина E изменяется от 19 1 до 17 700 *кал*. Такое же построение, использующее данные для реакц в серной кислоте, дает для E величины, изменяющиеся в пределах от 23 6 до 20 400 *кал* при изменении концентрации от 80,7 до 98,2%. Ширц основании менее полных экспериментальных данных нашел, что E д реакции в серной кислоте падает от 19 700 до 18 520 *кал* (при изменении с держания H_2SO_4 от 91,8 до 97,6%).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с наиболее распространенными в настоящее время пре ставлениями о механизме кислотного катализа, можно принять, что ра ложение муравьиной кислоты протекает с промежуточным образовани оксониевого и карбониевого ионов по следующей схеме:



$$O=\overset{H}{\overset{|}{C}}-O-H + HA = O=\overset{H}{\overset{|}{C}}-O^{+}\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + A^{-}; \quad (4)$$



$$O=\overset{H}{\overset{|}{C}}-O^{+}\begin{matrix}H\\H\end{matrix} = O=\underset{H}{\underset{|}{C^{+}}} + H_2O; \quad (5)$$

$$O=\underset{H}{\underset{|}{C^{+}}} + Z = CO + Z^{+}H; \quad (6)$$

$$Z^{+}H + A^{-} = Z + HA. \quad (7)$$

Здесь HA — кислота, а Z — основание, роль которого выполняют мол кулы среды.

Если скорость реакции лимитируется стадией (5), то она, согласно и

стному уравнению Бренстеда, должна быть пропорциональна дробной степени константы диссоциации кислоты HA. Такого рода зависимости находятся в случае легко протекающих реакций кислотного катализа, ущих в слабокислотных средах, например, в разбавленных водных растворах кислот. В случае таких реакций, как рассматриваемая, протекающих с заметной скоростью лишь в сильно кислотных средах, бренстедовское соотношение теряет свое значение. Это заставляет считать, что стадия не является лимитирующей, а протекает быстро. Таким образом по отношению к стадии (5) в реагирующей системе устанавливается равновесие.

Если принять, что мономолекулярная стадия (6) является лимитирующей, то реакция (5) приводит к установлению равновесия типа:

$$B + H^+ = BH^+, \tag{9}$$

ичем HCOOH играет роль основания B.

Согласно закону действующих масс

$$c_{BH^+} = K_{BH}\, c_B h_0, \tag{10}$$

е h_0 определено уравнением (2) и K_{BH^+} — константа равновесия (9).

Скорость какой-либо реакции

$$L + M = N$$

различных средах может быть представлена уравнением

$$\omega = k_N^* \frac{f_L f_M}{f^{\neq}} c_L c_M = k_N c_L c_M,$$

е $f^{\neq}$ — коэффициент активности активированного комплекса, f_L и f_M — эффициенты активности веществ L и M. Величина k_N есть константа орости реакции в данной среде, а k_N^* — константа скорости в среде, пользованной при определении стандартного состояния.

В частности для скорости реакции (6) получаем

$$\omega = k_1^* \frac{f_{BH^+}}{f_1^{\neq}} c_{BH^+}, \tag{11}$$

де k_1^* — константа скорости реакции (6) в воде, $f_1^{\neq}$ — коэффициент активности активированого комплекса при этой реакции.

Уравнения (10) и (11) дают

$$\frac{\omega}{c_B} = k = k_1^* K_{BH^+} \frac{f_{BH}}{f_1^{\neq}} h_0. \tag{12}$$

редположение, что отношение $f_{BH^+}/f_1^{\neq}$ не зависит от концентрации ислоты, приводит к уравнению (1).

Если считать лимитирующей бимолекулярную стадию (7), то можно бъединить равновесия (5) и (6) в следующее:

$$O{=}\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}{-}O{-}H + HA = O{=}\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{C^+} + H_2O + A^-. \tag{13}$$

авновесие (13) аналогично равновесию ионизации оснований типа арилкарбинолов, рассмотренному в литературе [6, 7]. Оно отвечает уравнению

$$ROH + H^+ = R^+ + H_2O. \tag{14}$$

Степень ионизации основания при равновесии типа (14) определяется h_0, а величиной

$$c_0 = \frac{a_{H^+}}{a_{H_2O}} \frac{f_{ROH}}{f_{R^+}}, \quad (1$$

которую можно назвать, в отличие от h_0, кислотностью второго ро

Действительно, закон действующих масс в применении к равновес (14) дает

$$c_{R^+} = K_{R^+} c_{ROH} c_0, \quad (1$$

где K_{R^+} — константа равновесия (14).

Так как

$$\omega = k_2^* \frac{f_{R^+}}{f_2^{\neq}} c_R a_Z, \quad (1$$

где величины с индексом 2 относятся к стадии (7), то

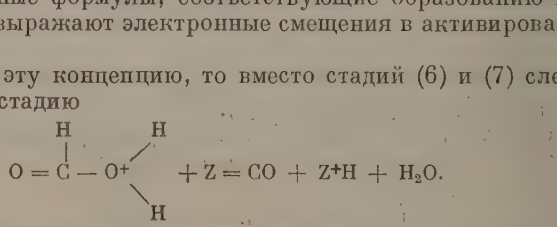
$$\frac{\omega}{c_{ROH}} = k = k_2^* K_{R^+} \frac{f_{R^+}}{f_2^{\neq}} c_0 a_Z. \quad (1$$

В ряде систем роль основания выполняют преимущественно молекул H_2O. Тогда, если считать постоянным отношение $f_{R^+} / f_2^{\neq}$, k должна бы пропорциональна $c_0 a_{H_2O}$ или, согласно уравнению (15), $a_{H^+} \frac{f_{ROH}}{f_{R^+}}$. Вел чина $a_{H^+} \frac{f_{ROH}}{f_{R^+}}$ аналогична h_0 и первоначально была отождествлена с [6]. Впоследствии было показано [7], что $c_0 a_{H_2O}$ не совпадает с h Из измерений величин $C_0 = -\lg c_0$ и $H_0 = -\lg h_0$ в серной кисло различной концентрации следует, что при содержании H_2SO_4 более 82 разность $C_0 - H_0 - \lg a_{H_2O}$ постоянна [7], т. е. h_0 и $c_0 a_{H_2O}$ пропорци нальны. Таким образом, в этом случае уравнение (1) может быть пол чено не только из предположения о лимитирующей роли мономолекуля ной стадии (6), но из предположения, что лимитирующей является бим лекулярная стадия (7). Так как наши измерения относятся к концентр циям H_2SO_4 от 80% и выше, они не позволяют сделать выбор между эти предположениями.

Вывод о том, что уравнение (1) не обязательно требует мономолекуля ности лимитирующей стадии, был иным путем и для другого случая пол чен С. Г. Энтелисом [8].

Неоднократно высказывалось мнение, что карбониевые ионы не обр зуются в ходе реакций как промежуточные вещества, имеющие самосто тельное, хотя и кратковременное существование. Согласно этой точ зрения, структурные формулы, соответствующие образованию карбони вых ионов, лишь выражают электронные смещения в активированном ко плексе.

Если принять эту концепцию, то вместо стадий (6) и (7) следует ра сматривать одну стадию



$$O=\overset{H}{\overset{|}{C}}-O^{+}\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} + Z = CO + Z^{+}H + H_2O. \quad (1$$

Считая эту стадию лимитирующей, мы получим для константы скорос реакции выражение

$$\frac{\omega}{c_B} = k = k_3^* K_{BH^+} \frac{f_{BH}}{f_3^{\neq}} h_0 a_Z, \quad (2$$

где величины k_3^* и $f_3^{\neq}$ относятся к реакции (19).

Для случая реакции в водной серной кислоте можно считать, что роль ...ования играет H_2O. Таким образом рассматриваемое представление о ...ханизме реакции приводит к зависимости вида

$$k = nh_0 a_{H_2O}, \tag{21}$$

...е n — постоянная.

Сопоставление уравнений (1) и (21) с опытом дает основание для суждения об образовании карбониевого иона как промежуточного продукта в рассматриваемой реакции.

В табл. 3 приведены значения $\lg k$ при 20° и различных концентрациях H_2SO_4 (полученные из опытных данных графической линейной экстраполяцией в координатах $\lg k$ и $1/T$), соответствующие величины $H_0 = -\lg h_0$ и $\lg a_{H_2O}$ [9]. Если выполняется уравнение (1), то сумма $\lg k + H_0$ должна быть постоянной, в случае применимости уравнения (21) должна быть постоянной величина $\lg k + H_0 - \lg a_{H_2O}$.

Как видно из таблицы, опытные данные значительно лучше согласуются с уравнением (1), чем с уравнением (21); таким образом, кинетика реакции указывает на промежуточное образование карбониевого иона.

Таблица 3

Вес. % H_2SO_4	$\lg k$ при 20° С	H_0 при 20° С	$\lg k + H_0$	$\lg a_{H_2O}$	$\lg k + H_0 - \lg a_{H_2O}$
80,7	—5,76	—7,29	—13,05	—2,34	—10,71
85,6	—4,88	—7,97	—12,85	—3,03	— 9,82
90,0	—4,09	—8,41	—12,50	—3,62	— 8,88
96,3	—2,97	—9,12	—12,09	—4,73	— 7,36
98,2	—2,05	—9,65	—10,70	—5,36	— 6,34

В дальнейшем обсуждении мы примем простейшее предположение, а именно лимитирующей будем считать стадию образования карбониевого иона [реакция (6)].

В табл 4 представлены значения $\lg k$ при 20° для реакции в системе P_2O_5 — H_2O, полученные графической экстраполяцией опытных данных, соответствующие значения H_0 [4] и величины суммы $\lg k + H_0$.

Значения суммы $\lg k + H_0$ в обеих изученных системах (табл. 3 и 4) вполне постоянны и закономерно изменяются с изменением крепости кислоты.

Тот же вывод, как показывают табл. 1 и 2, может быть сделан непосредственно из опытных величин k с использованием значений H_0 для различных температур.

Таблица 4

Вес. % P_2O_5	$\lg k$ при 20° С	H_0 при 20° С	$\lg k + H_0$	Вес. % P_2O_5	$\lg k$ при 20° С	H_0 при 20° С	$\lg k + H_0$
72,4	—8,08	—5,18	—13,26	78,5	—6,10	—5,74	—11,84
74,2	—7,61	—5,37	—12,98	79,0	—5,98	—5,77	—11,75
74,9	—7,51	—5,44	—12,95	79,7	—5,83	—5,80	—11,63
77,1	—6,77	—5,64	—12,41	81,7	—6,12	—5,35	—11,47
78,0	—6,26	—5,70	—11,96	83,3	—6,27	—5,04	—11,31

Изменение суммы $\lg k + H_0$ показывает, что отношение $f_{BH^+}/f_1^{\ddagger}$ изменяется при изменении состава кислотной среды.

Уравнение (12) можно представить в следующей форме:

$$k = k_1 K_{BH^+} h_0. \tag{22}$$

Как известно,

$$K_{BH^+} = e^{\Delta S^0_{BH^+}/R} e^{-\Delta H^0_{BH^+}/RT}, \quad ($$

где $\Delta S^0_{BH^+}$ и $\Delta H^0_{BH^+}$ — стандартные изменения энтропии и энтальпии в реакции (9), а

$$k_1 = B_1 e^{-A_1/RT}, \quad ($$

где B_1 — частотный фактор, а A_1 — энергия активации стадии (Поэтому

$$k = Be^{-A/RT} h_0, \quad ($$

где

$$B = B_1 e^{\Delta S^0_{BH^+}/R}, \quad ($$

а

$$A = A_1 + \Delta H^0_{BH^+}. \quad ($$

Величина A и B были получены из опытных величин k и h_0 путем построения прямых в координатах $\lg(k/h_0)$ и $1/T$. Результа приведены в табл. 1 и 2. Величина $\lg B$ в пределах каждой систе оказывается практически постоянной. Таким образом, непостоянство су мы $\lg k + H_0$ обусловлено изменением энергии активации A.

При переходе от системы H_2SO_4 — H_2O к системе P_2O_5 — H_2O величи B резко изменяется. Повидимому, это обусловлено различием в велич $\Delta S^0_{RH^+}$.

В результате при одинаковых значениях кислотности скорость реакц в серной кислоте много меньше, чем в крепких фосфорных кислотах.

ВЫВОДЫ

Измерена скорость разложения муравьиной кислоты в систем H_2SO_4 — H_2O (от 80 до 98 вес.% H_2SO_4) и P_2O_5 — H_2O (от 72,4 до 8 вес.% P_2O_5) при различных температурах.

В системе P_2O_5 — H_2O скорость реакции максимальна при соста отвечающем формуле $H_4P_2O_7$, который характеризуется наибольш кислотностью.

Полученные опытные данные проанализированы с учетом изменен кислотности с температурой. Показано, что они согласуются с представ нием о промежуточном образовании карбониевого иона; отклонения пропорциональности между константой скорости реакции и кислотност обусловлены изменением энергии активации с крепостью кислоты.

При одинаковой кислотности реакция в серной кислоте протекает з чительно медленнее, чем в крепких фосфорных кислотах.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступил
17.XI.195

ЛИТЕРАТУРА

1. L. P. Hammett, A. J. Deurup, Journ. Amer. Chem. Soc., 54, 2721, 19 L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, London, 1940; Chem. R 16, 67, 1935.
2. А. И. Шатенштейн, Теории кислот и оснований, Госхимиздат, 1949.
3. E. R. Schierz, Journ. Amer. Chem. Soc., 45, 447, 1923.
4. А. И. Гельбштейн, Г. Г. Щеглова, М. И. Темкин, ДАН, 107, 1 1956; Журн. неорг. химии, 1, 282, 506, 1956.
5. А. И. Гельбштейн, М. И. Темкин, Журн. общ. химии, 23, 1278, 19
6. V. Gold, Hawes, Journ. Chem. Soc., 2102, 1951.
7. N. C. Deno, J. J. Jaruzelski, A. Schriesheim, Journ. Amer. Ch Soc., 77, 3044, 1955.
8. С. Г. Энтелис, Диссертация, Институт хим. физики АН СССР, 1955.
9. N. C. Deno, R. W. Taft, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 244, 1954.

ЛЕКУЛЯРНАЯ АССОЦИАЦИЯ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ СИЛАНОЛОВ

Я. И. Рыскин и М. Г. Воронков

Изучению влияния водородной связи на физические и химические йства органических соединений посвящены многочисленные исследо- ия [1—6]. В противоположность этому водородная связь в кремний- ганических соединениях рассматривается лишь в отдельных работах. сте с тем возникновение водородной связи должно существенно отзы- ься на свойствах и, в частности, на реакционной способности гидроксил- ержащих соединений кремния. Известно, например, что соединения, ержащие у атома кремния группу OH, в определенных условиях обла- от меньшей кислотностью, чем соответствующие соединения углерода. к, кремневая кислота ($pK_1 = 9$; $pK_2 = 12$) слабее угольной ($pK_1 = 6,4$, $pK_2 = 10,2$). Алкилсиланоляты щелочных металлов, так же как оли кремневой кислоты, разлагаются углекислотой [7, 8]. Но известно же, что в ряде случаев триалкилсиланолы R_3SiOH ведут себя как ее сильные кислоты, чем аналогичные триалкилкарбинолы R_3COH. отличие от последних, триалкилсиланолы способны давать силанолят не только при действии щелочных металлов, но даже при взаимо- ствии на холоду с концентрированными щелочами (12 *N* раствор NaOH) кислами тяжелых металлов (PbO) [9, 10]. Это кажется еще менее понят- м, если учесть, что группа R_3Si —, как показано экспериментально [11], яется более кислотоослабляющей, чем группа R_3C—.

Положение атомов углерода и кремния в периодической системе эле- тов Д. И. Менделеева и значения их электроотрицательности позволяют двидеть те факты, в которых проявляется меньшая кислотность гидро- лпроизводных кремния. В самом деле, сила кислородных кислот пони- ется с уменьшением электроотрицательности центрального атома, орая у кремния и углерода соответственно равна 0,60 и 1,37 eV.

Для объяснения изменчивости кислотно-основных свойств гидроксил- ержащих соединений кремния необходимы данные структурно-чув- тительных физических методов исследования, в частности молекуляр- спектроскопии.

По значению частоты валентного колебания группы OH можно до не- орой степени судить о типе связи R — O в молекуле R — OH. Коле- ельные спектры [12—18] показывают, что величина ν_{OH} «изолирован- » молекул триалкил-арилсиланолов и диалкилсиландиолов * на 80— *см*$^{-1}$ выше, чем у спиртов. У силанолов величина ν_{OH} ближе к значению, рактерному для иона OH^-. Это также служит доказательством большей овности «изолированных» молекул силанолов по сравнению со спир- ми.

Инфракрасные спектры поглощения и спектры комбинационного рас- ния жидких и кристаллических силанолов и силандиолов свидетель- уют о наличии у них водородных связей, более прочных, чем водород- е связи в спиртах [12—17]. Рентгеноструктурный анализ кристалли- ких диалкилсиландиолов указывает на весьма короткие расстояния

* Разбавленные (0,5%) растворы в CCl_4 или CS_2.

OH... O в этих соединениях [18 — 21]. Образование межмолекулярно водородного мостика OH....O ослабляет валентную связь O — H, о ч свидетельствует понижение волнового числа $\Delta\nu_{OH}$, достигающего в слу силанолов 400 $см^{-1}$ (у спиртов 250—300 $см^{-1}$). Таким образом, межмолекуля ная водородная связь может явиться причиной усиления кислотно силанолов. Вместе с тем, образование ее не снижает способность сила лов к отщеплению гидроксила. Об этом говорят как опыты по обмену т этил- и трифенилсиланола с водой, обогащенной тяжелым кислород [22], так и общеизвестная необычайная склонность силанолов к реакц межмолекулярной дегидратации.

Для более детального исследования характера связей Si— O и O — внутри группы SiOH, очевидно, недостаточно тех сведений, которые д полоса валентных колебаний ν_{OH} в инфракрасном спектре или в спек комбинационного рассеяния. Можно надеяться, что дополнительн данные удастся получить, рассматривая деформационные колеба этой группы, до настоящего времени не изучавшиеся. По аналог с колебаниями группы COH их можно разделить на три типа: δ_{O} δ_{OH} и γ_{OH}.

Первый из них характеризуется движением атома водорода в плос сти SiOH по перпендикуляру к связи O — H. При колебании γ_{OH} гид ксил совершает качания вокруг связи Si — O, причем угол Si — O — не меняется. Это колебание должно происходить с относительно низ частотой. Наконец, δ'_{OH} — деформационное колебание связи Si — в котором гидроксил может рассматриваться как единая масса. Вклю ние гидроксила в водородную связь должно привести к повышению уп гих констант всех трех типов колебаний. Для группы COH это подтв ждено экспериментально [23—28].

В данной работе исследовалось влияние ассоциации на инфракрасн спектр поглощения триэтилсиланола и диэтилсиландиола с целью уста вления частот и вида колебаний группы SiOH. В дальнейшем предпо гается подробное изучение этих колебаний в различных случаях ас циации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры сняты на однопризменном автоколлимационном спектрометре ИСП-1 [28] с призмой из каменной соли. Для детектирования излучения использованы куумная компенсированная термопара и фотоэлектрический усилитель Б. П Ко рева [29]. Спектры снимались «по точкам», а также в форме автоматической зап интенсивности пучка, прошедшего через образец. Градуировка волнового бараб спектрометра была выполнена по поглощению жидких веществ и контролировал по положению пиков поглощения в полистироле. Точность определения максиму острых полос составляет $\pm$ 0,03 μ.

Съемка растворов проводилась в кюветах с окошками из NaCl и амальгамиров ными свинцовыми или оловянными прокладками. Толщина d кювет подбиралась ким образом, чтобы при всех концентрациях имелись оптимальные оптические пл ности в полосах поглощения. При концентрациях 0, 5, 6 и 100% толщина кювет ответственно составляла 0,94; 0,1 и 0,01 *мм*. Кювета сравнения наполнялась чист растворителем. Кристаллический диэтилсиландиол снят в форме мелкодисперс осадка на соляной подложке, полученного из раствора в изопропиловом спирте, в торый для регулирования скорости испарения растворителя добавлялся эфир. Пл ность слоя осадка составляла приблизительно 0,5 *мг/см²*.

Триэтилсиланол* получен гидролизом триэтилхлорсилана [9]. Последн в свою очередь, синтезирован реакцией гексаэтилдисилоксана с хлористым алю нием [30]. Полученный триэтилсиланол имел т. кип. 75,3° (27 *мм*), n_D^{20} 1,4329, d_4^{0} 0,8 что хорошо отвечает литературным данным [9]: т. кип. 77,5° (28 *мм*) n_D^{20} 1,429, 0,8638 [31] и т. кип. 53° (4 *мм*), n_D^{20} 1,4332, d_4^{0} 0,864.

Диэтилсиландиол получен * гидролизом диэтилдихлорсилана [32] и имел т. к 96,0°, совпадающую с приведенной в литературе.

---

* Получен З. И. Шабровой.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Спектры чистого триэтилсиланола (рис. 1,*4*) и его растворов в CS_2 различной концентрации (рис. 1, кривые *1*, *2*, *3*) между 7,5 и 14,5 μ содержат ряд сильных и средних полос. Некоторые полосы имеют сложный контур, свидетельствующий о наложении компонент. Рис. 1, кривая *2*

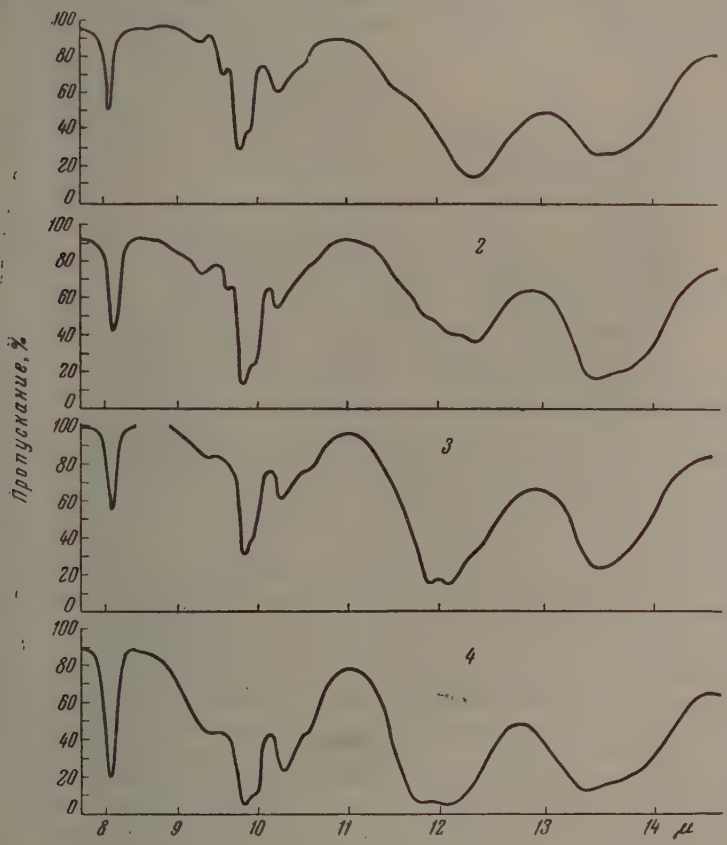


Рис. 1. Кривые пропускания $(C_2H_5)_3SiOH$: *1*—0,5% в CS_2 при $d = 0{,}94$ *мм*; *2* — 6% в CS_2, $d = 0{,}1$ *мм*; *3* — 30% в CS_2, $d = 0{,}01$ *мм*; *4*—100% $(C_2H_5)_3SiOH$ (жидкость), $d = 0{,}01$ *мм*

(2%-ный раствор) почти во всех деталях соответствует имеющимся литературным данным [23] для 2%-ного раствора, что служит еще одним доказательством чистоты вещества. Интерпретация наблюдаемых полос в настоящее время отсутствует, однако сопоставление спектров рационально подобранных соединений позволяет ориентировочно связать колебания и главные полосы поглощения определенных атомных групп. Сильная полоса с максимумом поглощения при 8,04 μ характерна для алкильных групп, связанных с атомом кремния. В спектрах арилсиланолов эта полоса отсутствует [12, 13]. Она может быть отнесена к одному из деформационных колебаний алкильной группы, как и в случае органосилоксанов и хлорсиланов [13, 34—36].

Двойная полоса 10,25, 10,55 μ, присутствующая также в спектре кристаллического диэтилсиландиола, вероятнее всего, вызвана валентными колебаниями связи C — C. Ее нет в спектре триметилсиланола [13], в то

время как в спектрах этилхлорсиланов [35] всегда имеется полоса 10, 20
Сложная полоса около 10 μ лежит в диапазоне, характерном для вале
ных колебаний группы SiO_4 в силикатах [37] и в эфирах кремнев
кислоты [36]. Однако было бы преждевременно отнести обсуждаем
полосу силанола (9,81; 9, 92 μ) к колебаниям связи Si — O, тем более ч
в спектре триметилсиланола в интервале 8,5 — 10,5 μ нет сильного пог
щения. Сложная полоса с максимум
около 13,6 μ может быть отнесена
колебанию ν (Si — C_2H_5), в котор
этильная группа колеблется как цел
Такого же типа колебания в этилхло
силанах имеют следующие значен
длины волны: (C_2H_5) $SiCl_3$ — 13,98
$(C_2H_5)_2SiCl_2$—14,39;13,40μ;$(C_2H_5)_3SiCl$
13,53 μ. Асимметричность контура п
лосы между 13 и 14,5 μ говорит
наложении нескольких (повидимом
двух) неразрешенных компонент. Э
становится особенно ясным при сравн
нии спектров растворов разной конце
трации, главным образом спектр
растворов в полярных и неполярны
растворителях. Различной чувствител
ностью компонент этой полосы к ме
молекулярным силам объясняется большая изменчивость ее ко
тура. Наиболее структурно-чувствительной полосой триэтилсил
нола в рассматриваемом спектральном диапазоне является очень инте
сивная и широкая полоса между 11 и 13,5 μ. При большом разбавлен
(0,5 %) в сероуглероде * ее максимум поглощения находится около 12,40
(806 $см^{-1}$). С повышением концентрации силанола в растворе до 6% п
лоса 12,4 μ расширяется в сторону коротких волн, причем на ее скло
начинают проявлятся новые максимумы поглощения 12,06 и 11,89
Их положение уточняется на кривой тридцатипроцентного раствора (ко
центрация данного раствора определена по оптической плотности в пик
8,04 и 9,8 μ). Здесь новые полосы значительно интенсивнее полосы 12,4
В спектре чистого триэтилсиланола компонента 12,4 μ не дает даже заме
ного перегиба на склоне сильной полосы с максимумами 11,89 и 12,06

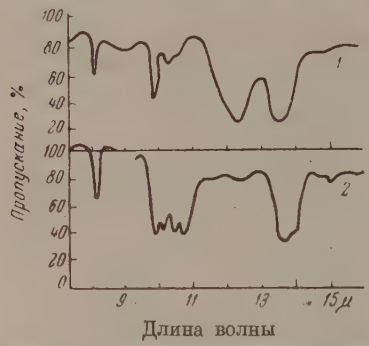


Рис. 2. Кривые пропускания $(C_2H_5)_3SiOH$: *1*—2% $(C_2H_5)_3SiOH$ в CCl_4; *2* — кристаллический $(C_2H_5)_3SiONa$, по Тетлоку и Рохову [13]

Наблюдаемые факты находят себе естественное объяснение в том, ч
полоса 12,4 μ вызывается колебаниями изолированных, а полосы 12,06
11,89 μ — ассоциированных молекул.

Имеющиеся данные позволяют отнести полосу 12,4 μ к одному из но
мальных колебаний, в которые включен гидроксил. Действительно, ч
стоты внутримолекулярных колебаний при межмолекулярных взаимоде
ствиях обычно понижаются. В данном же случае наблюдается повышен
частоты и притом весьма значительное ($\Delta\nu/\nu = 4\%$). Такое действие пр
суще водородной связи, характеризуемой своей направленностью и в
сокой энергией [23—27] по сравнению с энергией ван-дер-ваальсовы
взаимодействий. Дополнительным доводом в пользу выдвинутого полож
ния является сходство спектров гексаэтилдисилоксана $((C_2H_5)_3Si)_2O$
триэтилсиланола $(C_2H_5)_3SiOH$ в изученной нами области. Длины вол
в максимумах поглощения для $((C_2H_5)_3Si)_2O$ равны 8,06; 9,3; 9,85; 9,0
10,3; 13,6 и 14,5 μ [39]. В этом же интервале полосы $(C_2H_5)_3SiOH$ лежат пр
8,04; 9,3; 9,4; 9,81; 9,92; 10,25 ÷ 10,55, 11,89 ÷ 12,06 и 13,6 μ. Если не сч
тать того, что лежащая на краю исследованного нами диапазона поло
14,5 μ в спектре $(C_2H_5)_3SiOH$ не обнаружена, то сходство сравниваемы

* Концентрация 0,5% еще недостаточна для образования заметного количест
ассоциатов [14—16].

спектров следует признать поразительным. Вряд ли случайным является отсутствие полосы 11,89 ÷ 12,06 μ в спектре $((C_2H_5)_3Si)_2O$, которая выше была приписана колебаниям группы SiOH.

Сделанное заключение подтверждается также тем, что спектры силанолятов металлов [13] не содержат сильных полос в области 11—13 μ, в которой силанолы обладают сильным поглощением (рис. 2).

Спектр кристаллического диэтилсиландиола похож на спектр триэтилсиланола (рис. 3). Из основных отличий отметим появление сильной полосы

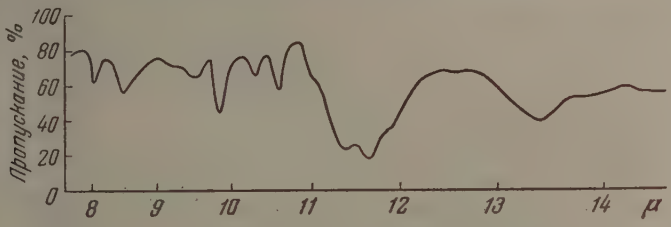


Рис. 3. Кривая пропускания поликристаллического диэтилсиландиола. Плотность поглощающего слоя 0,5 *мг/см²*

,49 μ в спектре $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$ и более отчетливое проявление компонент полосы, с главным максимумом при 13,4 μ. Между 11 и 12 μ в спектре имеется широкая и сильная полоса с компонентами 1,04; 11,40; 11,66 и 11,87 μ. В 10 %-ном растворе диэтилсиландиола в метилэтилкетоне наблюдается резкое изменение этой полосы: она разделяется на две, вполне разрешенные компоненты с максимумами при 11,22 и 11,88 μ (рис. 4) *. В этой области спектра растворитель не обладает селективным поглощением, и форма полосы диэтилсиландиола выявляется с полной определенностью. Известно, что при растворении спиртов в кетонах образуются ассоциаты, в связи с чем понижается частота валентных колебаний гидроксила [40, 41]. Поведение деформационных полос группы COH или SiOH в этих условиях, повидимому, не изучалось. Тем не менее естественно ожидать, что при растворении кристаллического $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$ в кетоне именно эти полосы должны подвергаться изменениям. Таким образом полоса, охватывающая интервал 10,8 — 12,5 μ, может быть и в данном случае отнесена к колебаниям группы SiOH. Для уточнения этого колебания потребуются дополнительные исследования. С этой целью мы в настоящее время исследуем спектры гетеросиланолов R_3SiOD и $R_2Si(OD)_2$. Однако уже сейчас можно отметить, что многокомпонентные полосы 11—12,5 μ диэтилсиландиола и 11—13 μ триэтилсиланола представляют новые возможности для изучения процессов, связанных с молекулярной ассоциацией в этих соединениях. Заметим также, что деформационные полосы ассоциированных и изолированных молекул обладают близкими молярными коэффициентами поглощения. Это позволяет следить по ним за постоянным изменением

Рис. 4. Спектр $(C_2H_5)_2Si(OH)_2$: *1* — поликристаллический образец (порошок); *2* — раствор (10%) в метилэтилкетоне (полосы поглощения на фоне испускания источника)

* Здесь по оси ординат отложена интенсивность *I* потока излучения, проходящего через поглощающий слой (автоматическая запись).

степени ассоциации вещества, в то время как чрезвычайное усиление и тенсивности полосы ν_{OH} при ассоциации нередко ведет к маскированию деталей.

Авторы считают долгом выразить признательность Е. Ф. Гроссу за р ководство работой.

ВЫВОДЫ

1. Получены спектры поглощения триэтилсиланола и диэтилсила диола в области 7,5—14,5 μ в условиях различной степени ассоциации.

2. Обнаружена высокая чувствительность поглощения силанолов диапазоне 11—13 μ к молекулярной ассоциации. В спектре «изолирова ных» молекул триэтилсиланола максимум поглощения лежит при 12,4 Ассоциация молекул силанола в концентрированных растворах сопрово дается смещением и раздвоением этой полосы на компоненты с максим мами при 11,89 и 12,06 μ.

3. Показано, что полоса в интервале 11—13 μ группы SiOH позв ляет следить за постепенным изменением числа ассоциированн молекул в широком диапазоне концентраций силанола в неполярном ра творителе.

Академия наук СССР
Институт химии силикатов
Ленинград

Поступила
22.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Луцкий, Успехи химии, 23, 479, 1954.
2. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль, Успехи химии, 24, 275, 1955.
3. М. И. Батуев, Успехи химии, 10, 516, 1941.
4. Е. А. Шугам, Успехи химии, 19, 157, 1950.
5. Л. Паулинг, Природа химической связи, ГХИ, М.—Л., 1947, стр. 279—3
6. E. N. Lassetre, Chem. Rev., 20, 259, 1937.
7. J. A. Meads, F. S. Kipping, Journ. Chem. Soc., 105, 679, 1914; 107, 4 1915.
8. W. S. Kather, A. Torkelson, Ind. Eng. Chem., 46, 381, 1954.
9. L. H. Sommer, S. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, Journ. Am Chem. Soc., 68, 2282, 1946.
10. W. Patnode, P. C. Schmidt, Journ. Amer. Chem. Soc., 67, 2272, 19 M. M. Safford, E. L. Micher, пат. США 2455, 830, 1948; Ch. Abs., 2032, 1949.
11. L. H. Sommer, J. R. Gold, G. M. Goldberg, N. S. Marans, Jou Amer. Chem. Soc., 71, 1509, 1949.
12. R. E. Richards, H. W. Tompson, Journ. Chem. Soc., 124, 1949.
13. W. S. Tatlock, E. G. Rochow, Journ. Org. Chem., 17, 1955, 1552.
14. M. Kakudo, P. N. Kasai, T. Watase, Journ. Chem. Phys., 21, 18 1953.
15. В. И. Касаточкин, М. Ф. Шостаковский, О. И. Зильбе бранд, Д. А. Кочкин, Изв. АН СССР, сер. физич., 18, 726, 1954; Жур физ. химии, 29, 730, 1955.
16. М. И. Батуев, М. Ф. Шостаковский, В. И. Беляев, А. Д. Ма веев, Е. В. Дуброва, ДАН, 95, 531, 1954.
17. J. F. Hyde, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 2166, 1953; S. W. Kantor, Jou Amer. Chem. Soc., 75, 2712, 1953.
18. W. F. Grubb, R. S. Osthoff, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 2230, 1953.
19. M. Kakudo, T. Watase, Journ. Chem. Phys., 21, 167, 1953.
20. K. Hashitani, R. Okawara, Bull. Chem. Soc. Japan, 26, 279, 1953
21. N. Kasai, M. Kakudo, Bull. Chem. Soc. Japan, 27, 605, 1954.
22. И. Г. Хаскин, Исследование некоторых реакций кремнеорганических соед нений с дейтерием и тяжелым кислородом, Автореферат диссертации, ИФХ УССР, Киев, 1952.
23. M. Davies, Journ. Chem. Phys., 16, 267, 1948.
24. J. R. Quinan, S. E. Wiberley, Journ. Chem. Phys., 21, 1896, 1953.
25. M. Davies, R. L. Jones, Journ. Chem. Soc., 120, 1954.
26. A. V. Stuart, G. B. B. M. Cutherland, Journ. phys. et radium, 15, 3 1954.
27. D. Hadzi, N. Sheppard, Trans. Farad. Soc., 50, 911, 1954.
28. F. A. Smith, E. C. Creitz, Journ. Res. Nat. Bureau. Stand., 46, 2185, 19
29. Б. П. Козырев, Усп. физ. наук, 44, 173, 1951.
30. М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов, Н. А. Дмитриева, ДАН, 84, 9 1952.

. H. Reuther, G. Reichel, Chem. Techn., 6, 449, 1954.
. P. D. George, L. H. Sommer, F. C. Whitmore, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 1585, 1953.
. M. Kakudo, T. Watase, Technol. Repts. Osaka Univ., 2, 247, 1952; Ch. Abs., 47, 10309, 1954.
. C. W. Young, P. C. Servais, C. C. Curia, M. J. Hunter, Journ. Amer. Chem. Soc., 70, 3758, 1948.
. H. Murata, R. Okawara, T. Watase, Journ. Chem. Phys., 18, 1308, 1950.
. J. Dushesne, Journ. Chem. Phys., 16, 1009, 1948.
. P. J. Launer, Amer. Miner., 37, 164, 1952.
. J. Simon, H. O. McMahon, Journ. Chem. Phys., 20, 905, 1952.
. P. G. Puranik, Proc. Indian Acad. Sci., Sec. A., IV, 37, 499, 1953.
. J. Errera, H. Sack, Trans. Farad. Soc., 34, 728, 1938.

КАТАЛИЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

II. КАТАЛИЗ И ТУШЕНИЕ В СВЕРХРАЗВЕДЕННЫХ СЛОЯХ

И. В. Крылова, В. И. Шехобалова и Н. И. Кобозев

Исследование активности адсорбционных катализаторов в настоящ время является одним из широко используемых методов изучения явлен катализа. Нанесение катализатора на подходящий адсорбент дает возмо ность получить его в атомно-дисперсном состоянии и, таким образо подойти к решению вопроса о природе активных центров. Этим метод на основе теории активных ансамблей, было установлено атомное стр ние активных центров металлических катализаторов и показано, ч природа носителя-адсорбента слабо влияет на каталитические свойст адсорбированного металла.

Однако в ряде работ были обнаружены особые свойства сильно раз денных каталитических слоев. Оказалось, что сверхразведенные слои это область особого состояния адсорбированных частиц, их особой энер тики, особого электронного состояния, особого взаимодействия с носи лями и особого каталитического действия. Так, в работах И. А. Зубови и Н. И. Кобозева [1] и И. А. Зубовича [2] было обнаружено резкое пром тирующее и отравляющее действие микродоз тяжелых металлов поряд 10^{-4}—10^{-6} % на активность различных адсорбционных катализатор Новые явления в сверхразведенных слоях платиновых адсорбционных к тализаторов были обнаружены В. И. Шехобаловой, И. В. Крылов Н. И. Кобозевым [3] и А. Н. Мальцевым [4]; в их работах была приведе найденная аномально высокая каталитическая активность вещест при больших разведениях слоя. В работе [3] изучалась активность пл типы на силикагеле и алюмогеле при окислении сернистого газа. Ока лось, что кривая общей активности катализаторов, проходящая в слу окислительных реакций через максимум, отвечающий одноатомному а самблю, имеет второй дополнительный максимум в области слабых зап нений (0,005). Особенно отчетливо аномально высокая активность пла ны при малых заполнениях видна на кривой удельной активнос (рис. 1 и 2).

На рис. 1 точка a_0 показывает нормальную величину удельной активн сти при предельном разведении слоя платины на силикагеле, которая от чает ходу кривой при заполнениях поверхности выше 0,005. Фактич ская же активность лежит значительно выше (почти в 10 раз), дав крутой подъем при заполнениях поверхности между 0,003—0,005 ниже.

Согласно теории ансамблей, если катализ идет на одноатомных центр логарифм удельной активности представляет убывающую линейную фу цию степени заполнения $\lg a = \lg a_0 - p/2{,}3\alpha$ (1), причем пересечен этой прямой с осью ординат дает величину $\lg a_0$. Здесь a — удельн активность катализатора, α — степень заполнения и p — величина м грационной ячейки носителя.

В данном случае эта линейная зависимость хорошо выполняется д заполнений, лежащих выше 0,005; отсюда были вычислены области миг ции носителя и проделан весь расчет структуры и активности ансамб ($n = 1$). Выше же этого разведения вместо прямых опыт дает сильно за

бающиеся вверх кривые. Они пересекают ось ординат при значительно большей величине a_0, чем линейный участок (1), что отвечает значительно большей активности отдельного единичного центра платины в области сверхвысоких разведений (рис. 2, кривая *1*).

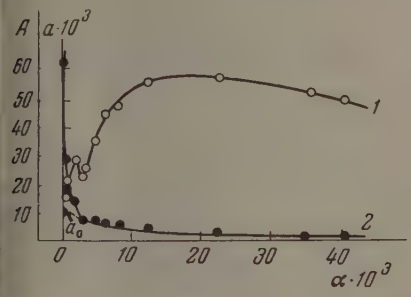


Рис. 1

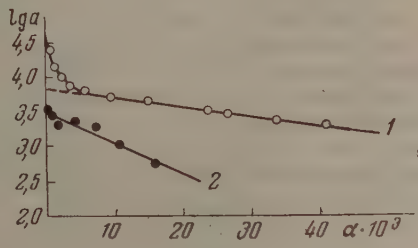


Рис. 2

Рис. 1. *1* — общая и *2* — удельная активность пластины на силикагеле при окислении сернистого газа

Рис. 2. Удельная активность платины: *1* — на неоднородном и *2* — на однородном алюмогеле при окислении сернистого газа в полулогарифмическом масштабе

С чем же связана подобная аномалия, и имеются ли носители, у которых она отсутствует?

А. В. Фростом с сотрудниками был разработан метод получения максимально однородного алюмогеля, дающего хорошую изотерму лэнгмюровского типа, свойственную однородным поверхностям. Изучение каталитической активности платины на однородном алюмогеле показало, что этот носитель дает другую картину. Здесь мы имеем совершенно правильный характер кривой общей активности, которая проходит через максимум и плавно спадает к нулю в области малого заполнения, не образуя никакого второго максимума. Нормальный ход кривых активности особенно ясно виден из графика $\lg a = f(\alpha)$ (рис. 2, кривая *2*). В этом случае прямая идет совершенно правильно, не показывая даже в области весьма малых заполнений практически никакого отступления от линейности. Таким образом, на всем протяжении заполнений от α порядка нескольких десятитысячных и до сотых логарифм удельной активности дает теоретически требуемую линейную зависимость от степени заполнения. Это показывает, что на всем протяжении заполнений активность отдельного единичного центра (Pt_1) на этом носителе остается постоянной.

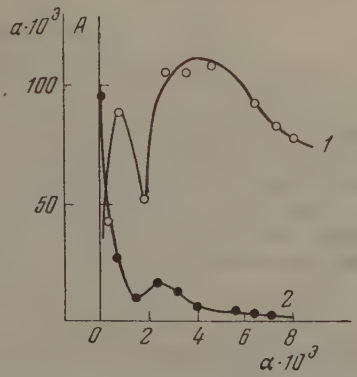


Рис. 3. *1* — общая и *2* — удельная гидрогенизационная активность платины на силикагеле по данным А. Н. Мальцева

Еще более резкую аномалию в активности разведенных слоев катализаторов платина на силикагеле и алюмогеле обнаружил А. Н. Мальцев [4] при гидрировании непредельных углеводородов. Оказалось, что кривые общей и удельной активности в области средних заполнений дают максимумы, отвечающие нормальному центру гидрирования ($n=2$). При малых заполнениях общая активность проходит через второй дополнительный максимум, а удельная активность экспоненциально спадает со степенью

заполнения, т. е. имеет ход, характерный для случая одноатомных а самблей (рис. 3). Отсюда было сделано заключение, что при больших р веденнях образуется смешанный ансамбль из платинового атома и акт ного центра носителя (Pt + активный центр носителя), который по сво каталитическим гидрогенизационным функциям оказывается способн заменить собой нормальный ансамбль Pt_2 на инертной поверхности.

Приведенные данные ясно говорят о том, что обычно используем в каталитических работах носители обладают неоднородной поверхност и это особенно резко сказывается в сверхразведенных слоях. Не случа ным является тот факт, что однородность поверхности носителя унич жает эффект особого повышенного каталитического действия платинь области малых заполнений. Здесь выдвигается новый фактор, до сих п не учитывавшийся в теории активных ансамблей,— существование акт ных мест самого носителя. Эти данные открывают интересную возможно исследовать влияние адсорбционного потенциала поверхности на кат тическую функцию образующегося на ней активного центра и от структу активного центра перейти к механизму каталитического акта.

Еще более определенно этот переход выявляется из рассмотрения св между каталитической активностью и физическими свойствами нанес ных катализаторов. Надо отметить, что особые явления в сверхразвед ных слоях катализаторов имеют аналогию в одной из важных облас физики — в области люминесценции твердых тел и больших молек которые также являются очень чувствительными к микропримес Именно поэтому люминесцентный способ исследования, уже использов ный нами для установления природы активных центров катализаторов люминофоров [5], оказался полезным для более глубокого изучения а малий, обнаруженных в сверхразведенных слоях катализаторов.

В настоящей работе были исследованы люминесцентные свойства сорбционных катализаторов — платины и серебра, нанесенных на ал могель, и сопоставлены с каталитической активностью этих слоев.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Люминесцентной характеристикой адсорбционных катализаторов сл жили интенсивность свечения и время его затухания; измерялось паде яркости фосфоресценции алюмогеля и уменьшение времени послесве ния в зависимости от количества нанесенного металла (платины и серебр Параллельно изучалась отражательная способность катализаторов.

При изучении катализаторов платина на алюмогеле мы воспользо лись образцами, приготовленными в [3]; активность этих катализато при разложении сернистого газа подробно изучена.

Алюмогель готовился по Вильштеттеру осаждением аммиаком из раствора нокислого алюминия. Платина наносилась путем адсорбции алюмогелем из раств платинохлористоводородной кислоты с последующим восстановлением водоро при 250—300°.

Образцы серебро на алюмогеле готовились методом упаривания. В качестве сителя использовался тот же алюмогель, что и в случае платиновых катализато Восстановление велось в токе водорода при 150°.

Каталитическая активность серебряных катализаторов изучалась на реакции р ложения перекиси водорода [6].

Возбуждение фосфоресценции алюмогеля производилось лампой ПРК-2; п этом появлялось зеленовато-белое свечение, длительность которого для разных п ций составляла от 13 до 25 сек.

Исследование тушения яркости послесвечения образцов производилось при моци однодискового фосфороскопа с бороздкой вдоль края для нанесения люми цирующего вещества. На одном краю диска вещество возбуждалось ртутно-кварце лампой, на другом — измерялась яркость послесвечения на определенной, все одинаковой стадии затухания 0,001 сек. Диск приводился во вращение мотор скорость вращения которого составляла от 1200 до 10 об/мин.

Исходные образцы растирались в ступке и полученный тонкий порошок в в суспензии в ацетоне тонким слоем распределялся вдоль бороздки диска.

Яркость свечения измерялась на люминесцентном фотометре малых яркостей типа ИФТ-27.

Время послесвечения измерялось визуально до исчезновения видимого на глаз свечения. Перед началом измерения глаз полностью адаптировался на темноту.

Фотометрирование катализаторов, т. е. изучение отражательной способности в зависимости от количества нанесенного металла, производилось на фотометре ФМ. За меру отражательной способности принималась степень отражения света образцом катализатора по отношению к чистому алюмогелю. Измерения проводили при помощи трех светофильтров: красного, зеленого и синего.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проведенное исследование показало, что платина на алюмогеле является одновременно очень эффективным тушителем фосфоресценции алюмогеля и очень активным катализатором.

Результаты люминесцентного исследования серии образцов платина на алюмогеле даны на рис. 4 и 5.

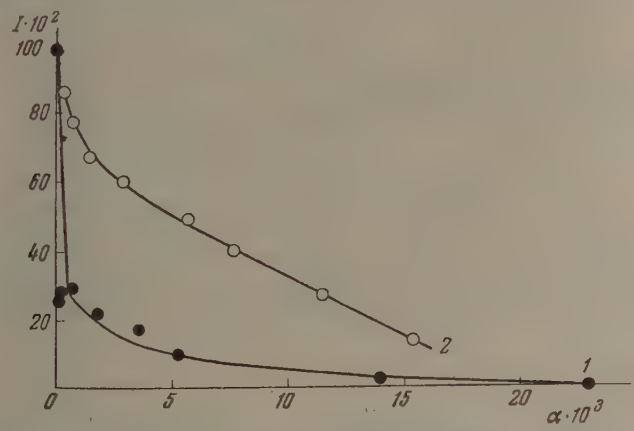


Рис. 4. Зависимость яркости фосфоресценции: *1* — для катализаторов Pt/Al_2O_3 и *2* — для механических смесей ($Pt + Al_2O_3$) от содержания платины.

Зависимость яркости фосфоресценции I в апостильбах от степени заполнения алюмогеля платиной α приведена на рис. 4. Как видно, заполнение только тысячной доли поверхности алюмогеля адсорбированной платиной подавляет яркость свечения алюмогеля на $\sim 60\%$. Для сравнения на том же рисунке представлена яркость свечения в зависимости от содержания платины для механических смесей, приготовленных для концентрированного катализатора ($\alpha = 0{,}023$) прибавлением к нему разных количеств алюмогеля. Параллельно была исследована зависимость времени затухания послесвечения τ от α для тех же образцов (рис. 5).

Оказалось, что заполнение тысячной доли поверхности алюмогеля приводит также к сильному падению времени затухания фосфоресценции τ ($\approx$ на 40%). На этом же рисунке приведена отражательная способность тех же катализаторов B.

Для серии катализаторов серебро на алюмогеле были исследованы отражательная способность и время загухания фосфоресценции в зависимости от содержания серебра.

Произведенные измерения степени отражения образцов показали, что наибольшей отражательной способностью катализаторы Ag/Al_2O_3 обладают в красном свете, наименьшей — в синем. Результаты представлены на рис. 6. Здесь B — степень отражения катализаторов по отношению к чистому носителю в функции степени заполнения α.

Как видно, для серебра не наблюдается столь сильного подавления отражательной способности алюмогеля первыми порциями, как в случае

платины: заполнение тысячной доли поверхности алюмогеля серебром пр водит к падению степени отражения всего на 4,6 и 13 % соответственно д красного, зеленого и синего фильтров.

Аналогичный результат был получен и для тушения люминесцентн способности алюмогеля серебром. На рис. 7 дана зависимость времен

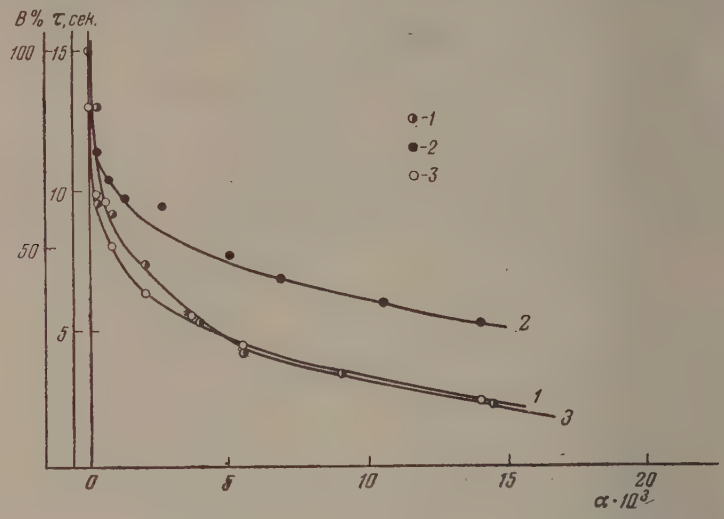


Рис. 5. *1* — время затухания люминесценции катализаторов; Pt/Al_2O_3; *2* — время затухания для механических смесей; *3* — отражательная способность катализаторов

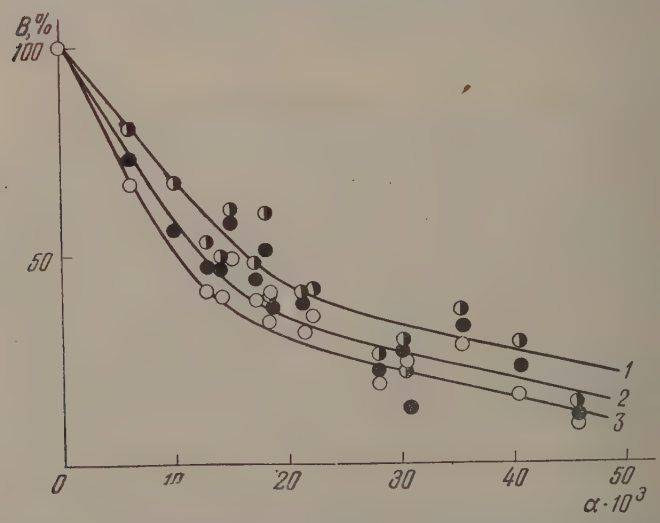


Рис. 6. Отражательная способность катализаторов серебра на алюмогеле: *1* — в красном; *2* — в зеленом и *3* — в синем свете

послесвечения τ от содержания серебра в катализаторах: при заполнении тысячной доли поверхности алюмогеля серебром время затухания фосфоресценции уменьшается всего на 4% по отношению к чистому носителю.

Таким образом, для алюмогеля адсорбированная платина является значительно более эффективным тушителем, чем серебро.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим совместно данные по каталитической активности и люми есцентной способности катализаторов платина и серебро на алюмогеле

На рис. 8 представлены удельная активность платины на алюмогеле ри окислении сернистого газа (см. [2]) и кривая удельного тушащего йствия платины на люминесценцию алюгеля.

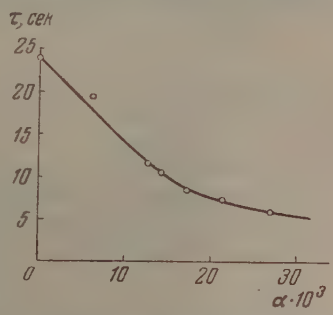
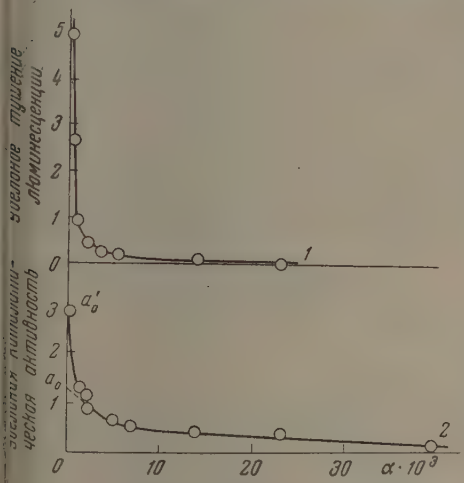


Рис. 7. Время затухания фосфоресценции для катализаторов серебро на алюмогеле

Уже на рис. 4 и 5 видно, что при заполнении всего лишь 0,005 поверхности алюгеля платиной люминесцентная и отратательная способность алюмогеля падают римерно на 75 и 40%*. Сравнение же ривых рис. 8 показывает, что область кого резкого спада удельного тушащего йствия платины на люминесценцию люмогеля и на его отражательную способсть как раз совпадает с областью резкого дения удельной каталитической активсти нанесенной платины.

На рис. 9 и 10 сопоставлены кривые щей активности катализатора и общего шения люминесценции платины и серебра на алюмогеле, из которых кже ясно виден параллелизм этих двух явлений.

Рассмотрение полученных данных по тушащей способности металлов люминесценцию алюмогеля показывает, что характер тушения сильно зависит от химической природы адсорбированного тушителя. Например, замена платины серебром ведет к резкому снижению тушащего действия. Так, в случае платины для тушения люминесценции на 40—50 % достаточно заполнения всего 0,001 поверхности, для серебра же требуется в 20 раз большее заполнение. При этом оказывается, что каталитическая активность серебра начинается только с тех заполнений (примерно с 0,02), где его тушащий эффект становится уже достаточно значительным (рис. 10).



ис. 8. *1* — удельное тушение люминесценции *2* — удельная каталитическая активность платины-на-алюмогеле

Таким образом, мы приходим к важному выводу, что тушащая способность атомного металла на поверхности алюмогеля и его каталитическая активсть на этой же поверхности оказываются тесно связанными свойвами: именно, при тех заполнениях, где атомы металла резко тушат люнесценцию носителя, они проявляют особенно сильное каталитическое йствие.

Связь между тушащим действием металла и его каталитической активстью открывает путь к исследованию механизма каталитического акта активном центре.

* В данном случае люминесцентная и отражательная способность алюмогеля сно связаны, и о них можно говорить как о некотором общем свойстве.

Действительно, что значит тот факт, что наиболее каталитически де тельные атомы оказываются в то же время наиболее активными туши лями люминесценции? Чтобы ответить на этот вопрос, нужно представи себе механизм свечения. Свечение в кристаллофосфорах носит рекомби ционный характер, т. е. является результатом рекомбинации иона и эле трона проводимости, причем первичным продуктом этой рекомбинации,

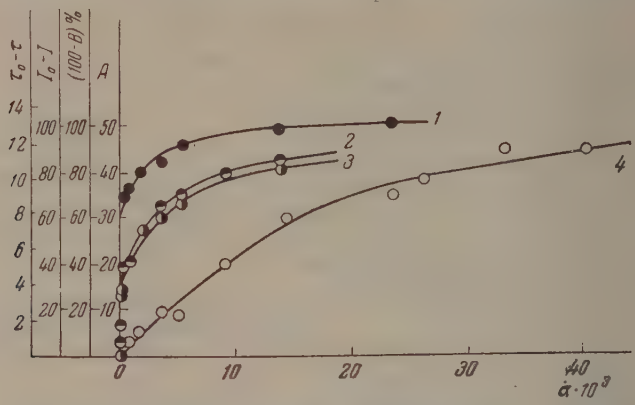


Рис. 9. *1*, *2* — общее тушение люминесценции; *3* — поглощение света и *4* — общая каталитическая активность платины на алюмогеле

видимому, является возбужденный ион или атом. Однако одно налич такой пары является еще недостаточным для возникновения акта свечени необходимо еще, чтобы тот ион,— как правило, ион активатора,— с

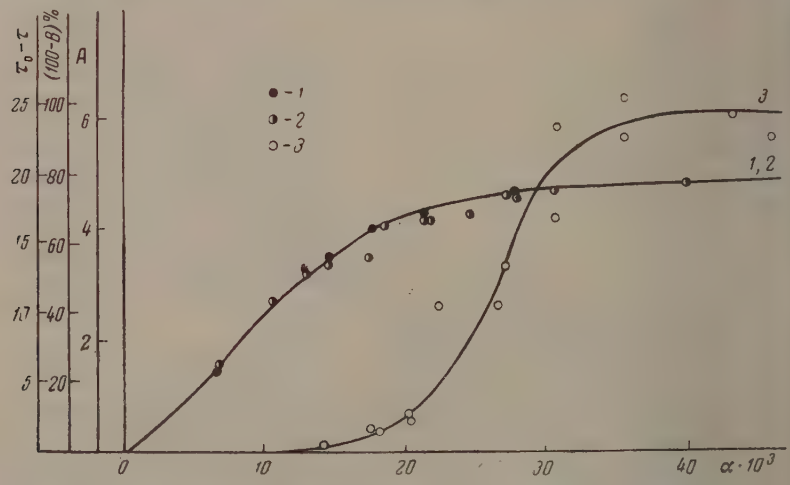


Рис. 10. *1* — тушение люминесценции; *2* — тушение отражательной способности, *3* — каталитическая активность

торым рекомбинирует электрон, находился в некоторой особой облас свойства которой препятствовали бы рассеиванию энергии рекомбина по решетке носителя, т. е. ее переходу в тепловые колебания соседних а мов или ионов. Иными словами, в этой области возбужденный ион или а поставлен в такие условия, когда излучательный переход оказыва более вероятным, чем передача энергии соседям.

Таким образом, область люминесценции есть область некоторой защиы энергии от рассеивания по кристаллу. Она, как мы видели, есть в то же время область повышенной каталитической активности тех атомов, которые адсорбируются на ней при нанесении первых «микродозных» количеств активного вещества. Атомы катализатора, например платины, попадающие в область свечения — в« энергетическую ловушку» — тушат свечение и вместе с этим приобретают повышенную каталитическую активность.

Это указывает на то, что способность центров люминесценции действовать в качестве «ловушек энергии», в которых рекомбинация электрона с положительного иона идет с излучением, не растрачиваясь на тепловые колебания решетки, в какой-то степени распространяется и на химические процессы: энергия реакции, выделяющаяся на атомах платины, адсорбированных в районе этих центров, также, повидимому, может сохраняться от рассеивания и использоваться для дальнейшей активации («энергетический катализ»).

Иными словами, эти центры приобретают способность поддерживать свое активированное состояние за счет этой энергии в течение некоторого достаточно длительного времени, чтобы на них уже с большей легкостью мог осуществиться следующий реакционный акт, при следующей встрече с молекулой субстрата. В результате здесь возникает нечто вроде энергетической цепи, в которой активный центр играет роль возбужденного промежуточного звена.

Детальная теория этого интересного эффекта — дело будущего, потому что сам механизм высвечивания, т. е. защиты энергии рекомбинации от рассеивания по решетке, еще не вполне ясен.

ВЫВОДЫ

Изучение тушения люминесценции алюмогеля адсорбированными платиной и серебром показало, что на носителе имеется небольшое число особо активных мест, связанных с центрами люминесценции, адсорбируясь на которых, атомы металла приобретают повышенную каталитическую активность. При этом чем сильнее тушащее действие металла в разведенных слоях, тем выше его каталитическая активность.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 25.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев, И. А. Зубович, ДАН, 52, 131, 1946; Биохимия 16, 12, 1951.
2. И. А. Зубович, Журн. физ. химии, 29, 917, 1955.
3. В. И. Шехобалова, И. В. Крылова, Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 703, 1952.
4. А. Н. Мальцев, Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 29, 142, 291, 1955.
5. И. В. Крылова, М. Н. Данчевская, Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 29, 1684, 1955.
6. И. В. Крылова, Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 30, 2077, 1956.

РАВНОВЕСИЕ ПАР — ЖИДКОСТЬ В СИСТЕМЕ ВОДА — МУРАВЬИНАЯ КИСЛОТА

Н. П. Мельников и Ю. А. Цирлин

В некоторых процессах химической переработки растительных материалов приходится иногда иметь дело с ректификацией или выпаривание растворов, содержащих незначительное количество муравьиной кислоты.

Фазовое равновесие системы вода — муравьиная кислота, начиная с содержания последней в растворе 0,5%, при атмосферном давлении изучалось Х. Бергстремом [1] и Д. Отмером [2], при пониженном давлении — М. С. Вревским и А. А. Глаголевой [3], а позднее — Ю. Н. Шейнкер и Е. М. Переслени [4]. До этих работ в литературе имелись лишь сведения о составе нераздельно-кипящих растворов муравьиной кислоты при 760, 1350 и 1830 *мм* рт. ст. [5, 6]. Данных, касающихся фазового равновесия системы вода — муравьиная кислота при концентрации ее в жидкости менее 0,5%, в литературе нами не найдено. Имея в виду необходимость в таких данных для решения некоторых практических вопросов при переработке соответствующих растворов, нами были проведены излагаемые ниже исследования. Одновременно мы проверили имеющиеся в литературе данные для более высоких концентраций муравьиной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследовании применялась 85%-ная муравьиная кислота, которая была подвергнута двукратной перегонке с эффективным дефлегматором. Вторым компонентом служила дважды перегнанная дестиллированная вода. Для получения растворов более высокой концентрации перегнанная муравьиная кислота вначале высушивалась безводным сульфатом меди, а затем фосфорным ангидридом. После каждой стадии высушивания кислота вновь перегонялась. Для приготовления рабочих растворов использовалась средняя фракция, перегонявшаяся при постоянной температуре.

Работа проведена на приборе, описанном В. А. Киреевым, Ю. Н. Шейнкер, Е. М. Переслени [7] и видоизмененном Н. В. Чаловым. Он состоит (рис. 1) из кипятильника *1*, сепаратора *2*, приемника дестиллата *3* и обратного холодильника *4*. Подогрев жидкости осуществлялся наружным электронагревателем *5*; равномерность кипения поддерживалась внутренним платиновым нагревателем *6*. Возврат дестиллата из приемника в кипятильник осуществлялся по капилляру *7*. Температура кипения измерялась термометром *8*, шарик которого непрерывно обрызгивался парожидкостной эмульсией, выбрасываемой из кипятильника в сепаратор по трубке *9*. После разделения в сепараторе пар направлялся в холодильник, а жидкость возвращалась в кипятильник по трубке *10*. Внешний и внутренний нагревы регулировались реостатами. Кипятильник, трубка *9*, сепаратор и верхняя часть трубки *10* были тщательно изолированы слоем асбеста.

Оптимальные условия проведения опыта — объем загружаемой жидкости, скорость отгонки и время, необходимое для достижения равновесия, были подобраны экспериментально. Загрузка составляла 170 *мл*, скорость отгонки — 1,9 *мл/мин*, длительность опыта, начиная с момента падения первой капли дестиллата в приемник, 3 ч. 15 м.

Во время опыта семь раз фиксировались температура кипения с учетом поправки на выступающий столбик и барометрическое давление. Температура измерялась с точностью $\pm 0{,}1°$, барометрическое давление в 0,1 *мм* рт. ст.

По окончании опыта во взвешенные сухие приемники отбирались пробы жидкости и дестиллата и анализировались на содержание муравьиной кислоты титрованием 0,05 *N* раствором NaOH при помощи микробюретки. Сходимость результатов параллельных определений характеризуется отклонением в пределах $\pm 0{,}43\%$ от определяемой величины.

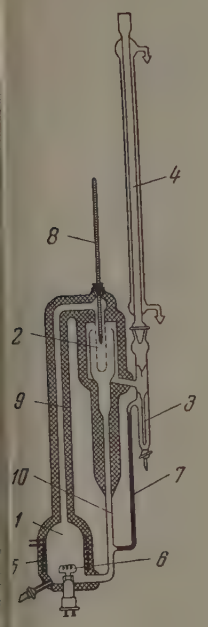


Рис. 1

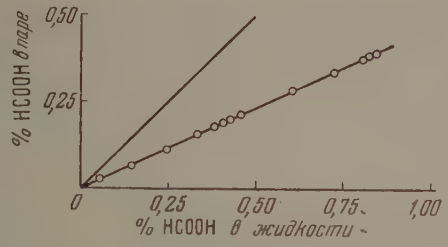


Рис. 2

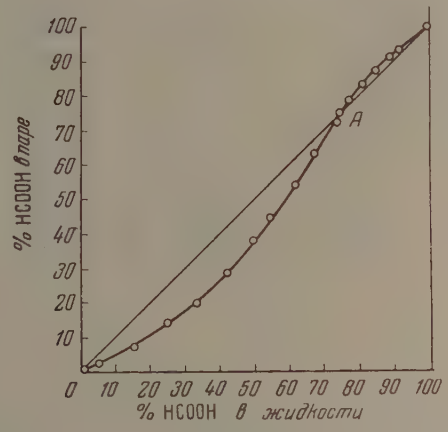


Рис. 3

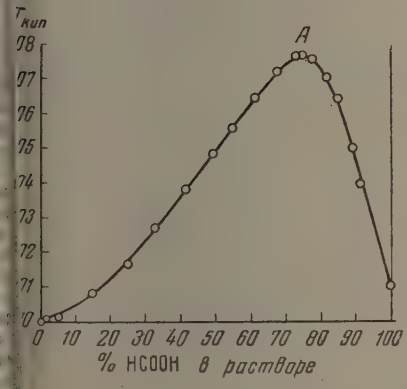


Рис. 4

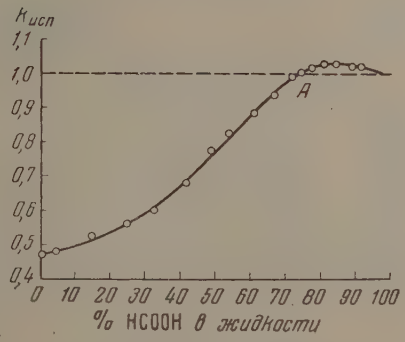


Рис. 5

. 1. Прибор для определения составов равновесных фаз пар — жидкость. *1* — ки-тильник; *2* — сепаратор; *3* — приемник дестиллата; *4* — обратный холодильник; - наружный обогрев; *6* — внутренний обогрев; *7* — капилляр; *8* — термометр; - трубка для подачи парожидкостной эмульсии из кипятильника в сепаратор; *10* — трубка возврата жидкости в кипятильник

. 2. Кривая равновесия смеси вода — муравьиная кислота при концентрации кислоты от 0 до 0,85% при 760 *мм* рт. ст.

. 3. Кривая равновесия бинарной смеси вода — муравьиная кислота при 760 *мм* рт. ст. *A* — азеотропная смесь

. 4. Зависимость температуры кипения водного раствора муравьиной кислоты от тава жидкости при 760 *мм* рт. ст. Максимальная температура *A* составляет 107,65°

. 5. Зависимость коэффициента испарения муравьиной кислоты от состава жидкости 760 *мм* рт. ст. В точке *A* $K = 1$, что соответствует концентрации кислоты в растворе 74,5 вес.%

Опыты были проведены в две серии: первая — для концентрации м равьиной кислоты в растворе в пределах от 0,05 до 0,83%, вторая — д растворов, содержащих кислоту в пределах от 5 до 91%.

Результаты первой серии опытов представлены в табл. 1 и на рис. Из графика рис. 2 видно, что на этом участке кривой равновесия изменен состава пара от состава жидкости происходит по прямой линии $y = 0,47$

Данные, полученные при второй серии опытов, сведены в табл. 2.

Таблица 1

Состав равновесных фаз пар — жидкость и величина коэффициента испарен при концентрации муравьиной кислоты в растворе от 0,05 до 0,83%

Концентрация муравьиной кислоты в вес. %		Коэффициент испарения, $k_{исп}$	Концентрация муравьиной кислоты в вес. %		Коэффицие испарени $k_{исп}$
Жидкость	Пар		Жидкость	Пар	
0,0508	0,0241	0,474	0,457	0,212	0,46
0,143	0,067	0,469	0,600	0,283	0,47
0,241	0,113	0,470	0,724	0,340	0,47
0,335	0,157	0,468	0,801	0,376	0,46
0,388	0,180	0,465	0,814	0,385	0,47
0,405	0,189	0,467	0,830	0,386	0,46
0,425	0,198	0,466			
					Ср. 0,47

Таблица

Состав равновесных фаз, коэффициент испарения и температура кипения растворов, содержащих от 0,80 до 91 вес. % муравьиной кислоты

Т. кип. раствора при 760 *мм* рт. ст.	Концентрация муравьиной кислоты в вес. %		Коэффициент испарения муравьиной кислоты	Т. кип. раствора при 760 *мм* рт. ст.	Концентрация муравьиной кислоты в вес. %		Коэффици испарен муравьин кислот
	Жидкость	Пар			Жидкость	Пар	
100,04	0,83	0,39	0,47	107,2	67,29	63,43	0,94
100,1	5,06	2,42	0,48	107,6	73,08	72,85	0,997
100,3	14,78	7,67	0,52	107,6	76,80	77,98	1,015
101,6	24,89	14,06	0,56	107,0	81,59	83,60	1,025
102,7	33,06	20,36	0,60	106,2	84,90	87,52	1,031
103,8	42,04	28,77	0,68	104,9	89,08	90,90	1,021
104,8	49,18	37,75	0,77	104,0	90,92	92,36	1,016
105,5	54,23	44,64	0,82	101,0*	100,00	100,00	1,000
106,4	61,37	34,21	0,88				

* Литературные данные [8].

По данным табл. 2 построена кривая равновесия (рис. 3), диаграм температура — состав (рис. 4) и кривая зависимости коэффициента ис рения муравьиной кислоты от содержания ее в растворе при 760 *мм.* ст. (рис. 5).

Из этих диаграмм видно, что нераздельно-кипящая при 107,65° 760 *мм* рт. ст. смесь имеет состав: муравьиной кислоты — 74,5 вес. и воды — 25,5%.

Полученные результаты по составу нераздельно-кипящей смеси ни литературных данных [1, 8] на 2,5%, в то время как температура кипен оказалась тождественной.

Величина коэффициента испарения муравьиной кислоты в разбавленных водных растворах (0,47) значительно ниже таковой для уксусной кислоты (0,75) [9]. Таким образом, муравьиная кислота почти в полтора раза менее летуча, чем уксусная кислота.

ВЫВОДЫ

1. Определены составы нераздельно-кипящей смеси и равновесных фаз пар — жидкость в бинарной системе вода — муравьиная кислота при 760 *мм* рт. ст. в пределах содержания кислоты в воде от 0,05 до 91 вес. %.
2. Определены температуры кипения водных растворов муравьиной кислоты при нормальном давлении.
3. Подтверждено, что летучесть муравьиной кислоты почти в полтора раза ниже, чем летучесть уксусной кислоты.

Институт гидролизной и сульфитно-спиртовой промышленности
Ленинград

Поступила
26.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Kirschbaum, Destillier und Rektifiziertechnik, II. Aufl., Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1950, стр. 401.
2. D. F. Othmer, Ind. Eng. Chem. Anal. 4, 232, 1932.
3. М. С. Вревский и А. А. Глаголева, ЖРФ-ХО, вып. 7—8, 608, 1927.
4. Ю. Н. Шейнкер и Е. М. Переслени, Журн. физ. химии, 26, 1103, 1952.
5. H. E. Roscoe, Ann. d. Chem. u. Pharm., 125, 319, 1863.
6. R. Kreman, Monatsh. f. Chem., 28, 893, 1907.
7. В. А. Киреев, Ю. Н. Шейнкер и Е. М. Переслени, Журн. физ. химии, 26, 352, 1952.
8. К. Бауэр, Анализ органических соединений, Москва, 1953, ИИЛ стр. 227.
9. Ф. Ф. Рыбкин, Расчеты процессов и аппаратов лесохимических производств, Гослестехиздат, 1940.

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ОКИСЛЕННО СТАЛИ

II. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА

А. С. Афанасьев и Е. Н. Чанкова

Применявшиеся в исследовании электроды и методика опытов описа ранее [1]. Цикл катодной поляризиции состоял в увеличении плотнос поляризующего тока (I_D) от нуля до заданной величины (прямая вет поляризационной кривой) и в последующем уменьшении I_D до нуля (обр ная ветвь). Величина площади электродов считалась неизменной в хо опыта.

Ход обратных ветвей катодных поляризационных кривых для стали 1,5 NKOH в наших условиях зависел сильнее всего от степени аэрац электродов и от степени поляризации. Сказывалось также влияние свойс поверхности стали и их изменение в ходе опыта.

Конечный потенциал стали с окисленной и со свежетравленной повер ностью, достигаемый при последовательном снижении I_D до нуля, бы близок по величине к начальному потенциалу только при сильном насыщ нии кислородом электрода при $P_{O_2} = 1$ *ат*, барботированием его во вре опыта при быстром перемешивании электролита (кривые *1* рис. 1— В этих условиях основным потенциалопределяющим процессом на эле троде при сравнительно низких значениях I_D являлось восстановлен кислорода.

Если аэрация электрода была более слабой (кривые *2*, *3* рис. 1— то при снижении I_D до нуля потенциал электрода стремился к величи —0,79÷—0,81 V (везде нормальный водородный электрод). Эти величи близки к значению равновесного потенциала водородного электрода п $P_{H_2} = 1$ *ат*. В этом случае основным потенциалопределяющим процесс при обратном ходе катодной поляризации было выделение водорода $H_2O + e \rightarrow H + OH^-$, шедшее на поверхности электрода, почти насыщенн ранее выделившимся водородом. Присутствие O_2 в растворе лишь немно облагораживало величину конечного потенциала (см. различие меж кривыми *2* и *3* рис. 1—4).

Аналогичная картина наблюдалась и при pH электролита ~9,2 (рис. [1]).

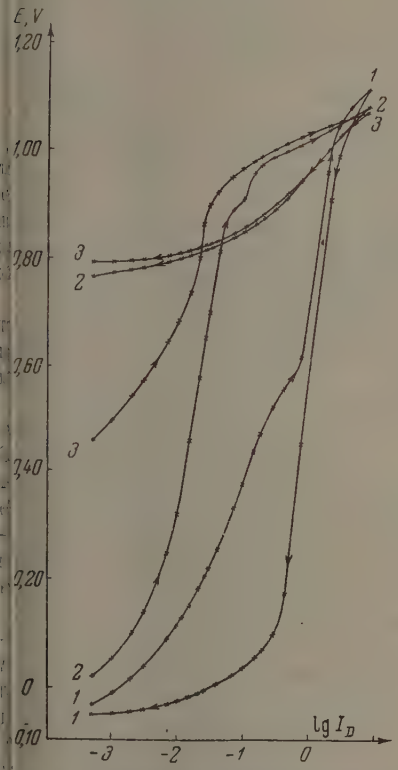
Если на электроде при прямом ходе поляризации восстанавливали кроме кислорода окислы и выделялся водород, то прямая и обратная вет не совпадали, даже если величины начального и конечного потенциал были близки (кривые *1* рис. 1—4). Обратная ветвь пересекала пряму иногда дважды, образуя с ней восьмерку (кривые *1* рис. 2—4). То же набл дал Н. Д. Томашов [2]. Значительное сближение этих ветвей происходи лишь в случае слабой поляризации, когда единственным заметным пр цессом на катоде было восстановление кислорода (рис. 5).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Приведенные здесь, а также в [1] воспроизводимые поляризационн кривые ε—$\lg I_D$ и кривые заражения ε— Q показывают, что и окисленная лишенная фазовых окисных слоев поверхность стали в аэрируемом 1,5

:ОН является эффективным кислородным катодом [2]. Изменение его по-
энциала при поляризаиси может быть в определенных условиях почти об-
атимым.

Электровосстановление кислорода в щелочи до OH^- происходит сту-
енчато через промежуточное образование H_2O_2, что с несомненностью до-
азано для серебряных, золотых и ртутных электродов в щелочи. В пер-
ую стадию образуются OH^- и HO_2^- по уравнению: $O_2+H_2O+2e \rightarrow OH^- + HO_2^-$; во вторую [3] $HO_2^- + H_2O + 2e \rightarrow 3OH^-$[6].



ис. 1. Зависимость потенциала стали, окрытой технологической окалиной, от I_D. *1* — электролит перемешиваемый, асыщенный O_2 ($P_{O_2} = 1$ *ат*); *2* — электролит неперемешиваемый, насыщенный воздухом; *3* — электролит неперемешиваемый, обескислороженный и насыщенный водородом ($PH_2 = 1$ *ат*)

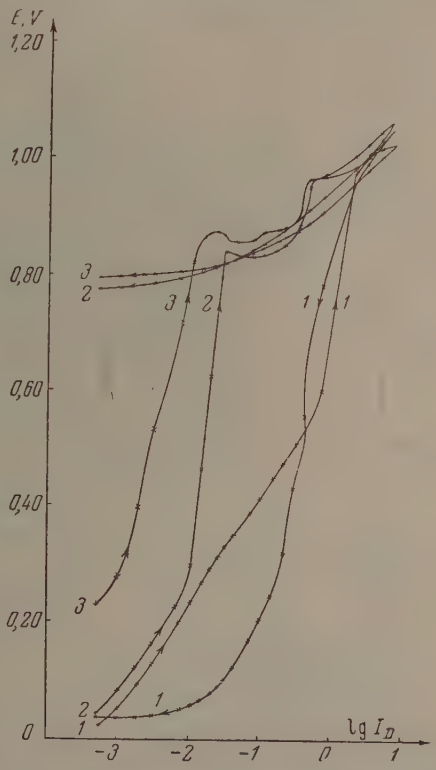


Рис. 2. Зависимость потенциала стали, покрытой низкотемпературной окалиной, от $\lg I_D$. *1* — электролит перемешиваемый, насыщенный O_2 ($P_{O_2} = 1$ *ат*); *2* — электролит неперемешиваемый, насыщенный воздухом; *3* — электролит неперемешиваемый, обескислороженный и насыщенный H_2 ($P_{H_2} = 1$ *ат*)

Первая стадия $O_2 \rightarrow OH^-, HO_2^-$ в сильно щелочном растворе
очти обратима (для ртутного катода [3, 4]). При 25° ее равновесный
отенциал для 1,5 *N* KOH и $P_{O_2} = 1$ *ат*. $\varepsilon_{pI} = -0{,}082 - 0{,}03 \lg [H_2O_2]$V
ри $\varepsilon^0_I = -0{,}076$ V (по Льюису, Ренделу и Латимеру, в дальнейшем —
ариант «Л») или $\varepsilon_{pI} = -0{,}051 - 0{,}03 \lg [H_2O_2]$V при $\varepsilon^0_I = -0{,}045$V
о И. Е. Яблоковой и В. С. Багоцкому [5] (далее — вариант «Б»). Поля-
изация электрода $O_2 - H_2O_2$ — концентрационная по кислороду и по
ерекиси водорода (для ртути [5, 6, 7]).

Вторая стадия $HO_2^- \rightarrow OH^-$ в сильно щелочном растворе ха-
ктеризуется значительной электрохимической поляризацией, к которой
ри высоких I_D присоединяется и концентрационная (для ртутного катода
, 6, 7, 8]) при 25° в 1,5 *N* KOH $\varepsilon_{pII} = 0{,}85 + 0{,}03 \lg [H_2O_2]$V, $\varepsilon^0_{II} = 0{,}87$ V.

На катодных поляризационных кривых $\varepsilon - \lg I_D$ для стали в силь аэрируемой щелочи можно во многих случаях обнаружить два участка в к слородной области — две волны, наблюдаемые реже совместно, а чаз порознь. Первый пологий участок (L) обнаруживается при более слаб поляризации. Второй участок (M), появляющийся при более сильн поляризации, более крут и приближается к линейности. Эти участки бы разграничены нами ранее для случая заржавленной стали в тех же усл виях [9, 10].

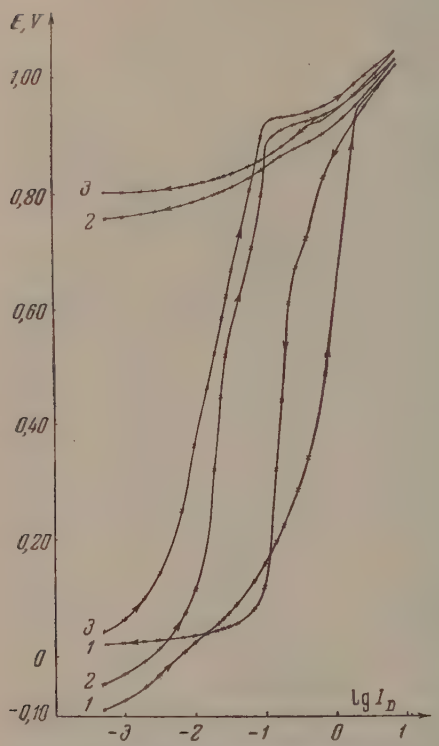


Рис. 3. Зависимость потенциала оксидированной стали от $\lg I_D$. *1* — электролит перемешиваемый, насыщенный O_2 ($P_{O_2} = 1$ *ат*); *2* — электролит неперемешиваемый, насыщенный воздухом; *3*—электролит неперемешиваемый, обескислороженный и насыщенный H_2 ($P_{H_2} = 1$ *ат*)

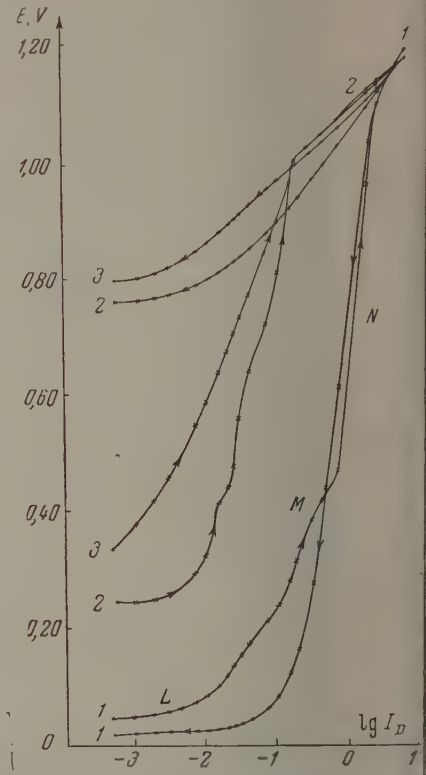


Рис. 4. Зависимость потенциала свеж травленной стали от $\lg I_D$. *1* — эле тролит перемешиваемый, насыщенны O_2 ($P_{O_2} = 1$ *ат*); *2* — электролит неп ремешиваемый, насыщенный воздухо *3*— электролит неперемешиваемый, обе кислороженный и насыщенный H_2 ($P_{H_2} = 1$ *ат*).

Сопоставляя величины потенциала и величины наклона обоих уча ков кривой $\varepsilon - \lg I_D$, можно предположить, что для окисленной стали (же как для ртути в щелочи [4,7, 8, 11]) основным потенциалопределяю процессом при слабой поляризации является восстановление кислор до перекиси водорода. При более сильной поляризации потенциал эл трода будет определяться уже восстановлением перекиси.

В отсутствие внешнего тока стационарная величина потенциала ст в сильно аэрируемой щелочи при коррозии с кислородной деполяризац и небольших величинах I_D на местных катодах близка к значению рав весного потенциала первой стадии ε_{pI} ввиду значительной обратимо этого процесса. В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова показали эту обра

сть для ртути в аэрируемой щелочи [4, 8] и исправили на этом основании личину ε^0_{pI} [5].

Нами определены средние начальные и средние конечные величины тенциалов при поляризационных опытах [12] и предельные значения отсутствие поляризации внешним током (рис. 11 [1]). За исключением многих случаев, величина потенциала окисленной стали в аэрируемом ОН в отсутствие внешнего тока лежала в пределах $+0{,}03 \div +0{,}12$ V.

Концентрация H_2O_2 в приэлектродном слое, при которой ε_{pI} имел бы о же значение, определяется равной 10^{-7}—10^{-4} (вариант «Л») или $^{-6}$—10^{-3} *моль/кг* H_2O (вариант «Б»).

Следует, однако, учесть, что окисленная верхность стали в щелочи является сложм электродом типа пленка — пора по В. Акимову. Поэтому значения потенциов местных катодов, на которых идет электовосстановление кислорода при стационрном состоянии электрода, несомненно пожительнее, чем значения измеренных нами здних потенциалов окисленной стали. Поому вычисленная величина $[H_2O_2]$ должна ть снижена на один порядок на каждые mV сдвига потенциала катода в положиьную область.

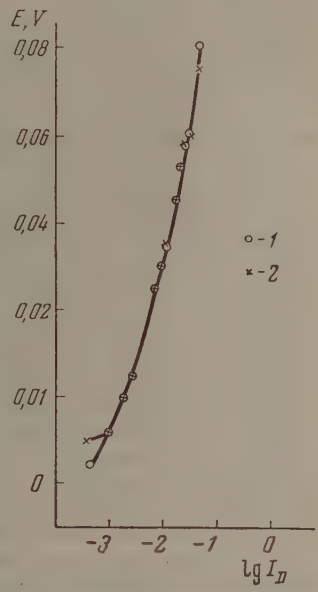


Рис. 5. Зависимость потенциала стали, покрытой технологической окалиной, от $\lg I_D$. Электролит перемешиваемый, насыщенный O_2 ($P_{O_2}=1$ *atm*). *1* — прямая ветвь, *2* — обратная ветвь

Необходимость этой поправки подтвержется расчетом $[H_2O_2]$ из потенциала свежеавленной стали, измеренного в отсутвие внешнего тока. В этом случае разница жду измеренным средним потенциалом и тенциалом местных катодов весьма велика, обенно в начале опыта (после погружения лектролит). Измеренный начальный потенал равняется $-0{,}01 \div -0{,}04$ V. Вычисленя из него величина $[H_2O_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-2} *моль/кг* H_2O (вариант «Л» или на один рядок больше по варианту «Б») явно завына в сравнении со случаем окисленной ли. При расчете $[H_2O_2]$ из конечных потенлов такой же стали при циклической поляизации (кривая *1* рис. 4) или из предельх значений потенциала в отсутствие поляризации (кривая *10*, рис. 11]) получаются величины, более близкие к значениям для окисленной ли. Кислород сравнительно медленно окисляет обнаженную поверхсть стали, медленно поляризуются местные аноды и стационарный тенциал устанавливается не сразу (рис. 11 [1]).

Значения $[H_2O_2]$ в приэлектродном слое функционирующих на порхности стали местных катодов, меньшие чем 10^{-7} — 10^{-4}(«Л») или $^{-6}$—10^{-3} *моль/кг* H_2O («Б»), являются правдоподобными.

Более отрицательные величины потенциала окисленной стали в тех условиях при отсутствии внешнего тока, найденные нами в некоторых учаях (например, начальные значения кривых *2*, *3* рис. 8 [1] и конече — кривых *1* рис. 2, 3 этой статьи) и соответственно более высокие значения H_2O_2 можно, повидимому, объяснить побочными причинами. Стаонарный потенциал еще не был достигнут, ионы HO_2^- медленнее дили из более рыхлого окисного слоя — ржавчины.

Итак, допущение, что измеренный в отсутствие внешнего тока потенал окисленной стали в сильно аэрируемой щелочи в определенных услоях близок к стационарному потенциалу местных катодов и к равновес-

ному потенциалу системы O_2 — H_2O_2, повидимому, в первом приближе более или менее оправдывается.

В менее щелочном электролите с pH $\approx$9,2 очень сильное влияние м ных анодов на измеряемый потенциал корродирующего металла дел аналогичные расчеты затруднительными.

Первая стадия электровосстановления O_2. Восстано ние O_2 до H_2O_2 является, повидимому, потенциал-определяющим проце также при слабой поляризации стали внешним током (участок L кри ε — lg I_D). Сдвиг потенциала при изменении I_D вызывается преи щественно концентрационными изменениями в электролите у кат Кроме недостатка O_2 [7, 11], следует учитывать и возможное накопле ионов HO_2^-.

Рост I_D приводит к величине $I_{D\ \text{пред.}\ 1}$, за которой начинается новый сток M. Перегиб L — M растянут по оси абсцисс по сравнению с обыч

картиной концентрационной поляризации $\varepsilon_p - \varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{I_D}{I_{D\ \text{пр}}}\right.$

Это объясняется несколькими причинами. Первая—сочетание концентра онной поляризации и по O_2, и по HO_2^-. Вторая—действие электрического ля на ионы HO_2^-, образующиеся в пределах двойного электрического сл Анионы HO_2^- отталкиваются от поверхности стали, если считать, что ст отрицательна по отношению к раствору и при слабой катодной поляр ции. Третья — миграция ионов HO_2^-, хотя число переноса HO_2^- в сил щелочном электролите мало. Рост I_D, форсируя уход ионов HO_2^-, дол размывать переход L — M и повышать величину $I_{D\ \text{пред.}1}$ по сравнению личиной чисто диффузионной.

Участок L на прямых ветвях кривых ε — lg I_D, приведенных в об сообщениях, выражен ясно лишь в некоторых более благоприятных чаях (кривая *1* рис. 4 этой статьи, кривые *1*, *2* рис. 8, кривые *2—4* ри [1]). Величины $I_{D\ \text{пред.}\ 1}$ при сильной аэрации составляют несколь сотых mA/*см*² видимой поверхности.

На обратных ветвях участок L наблюдается почти всегда (кривы рис. 1—4). Величины $I_{D\ \text{пред.}\ 1}$ в этом случае больше. При снижении I_D нуля кривая приближается к горизонтали. Наблюденные для ртутного к да постоянные величины коэффициента $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \lg I_D}\right)_{P_{O_2},\ \text{pH}}$, равные 0,03 —0, [4, 7, 13], нами не обнаружены.

Вторая стадия электровосстановления O_2—восстано ние ионов HO_2^- (или молекул H_2O_2 [6,8]) идет при более отрицатель значениях потенциала электрода (участок M). Перенапряжение элек восстановления H_2O_2 велико [7] и обуславливает ее кинетическую ус чивость при неустойчивости термодинамической [6].

При $I_D > I_{D\ \text{пред.}\ 1}$ идут одновременно обе стадии восстановления O_2 потенциал электрода определяется преимущественно второй.

Так как для второй стадии характерна электрохимическая поляриза [6], то ход у частка M во многих случаях близок к линейности и в пре подчиняется уравнению Тафеля.

Этот участок хорошо заметен на прямых ветвях кривых ε — lg I_D (к вые *1* рис. 1—4, кривая *2* рис. 2 этой статьи, кривые *1—3* рис. 8 и кри рис. 12 [1]). Величины интервалов ε и lg I_D различны для разных видов верхности стали и условий опыта.

Численные величины постоянных формулы Тафеля (a', a, b), рассчит ные по участку M, были отнесены нами ранее [1] к суммарному проце электровосстановления O_2. Исходя из изложенного выше, их следует нести только ко второй его стадии.

Величина b при этом не меняется и лежит в пределах 0,2—0,3 V таблицу). На ртути в щелочи b = 0,22—0,26 V [4] и 0,50 V [7].

Так как величины [H_2O_2], определяющие значения ε_{pH}, были неизв

ы, то расчет a' (и a) производился для двух вариантов величины $[H_2O_2]$ приэлектродном слое. Для $\alpha = 10^{-3}$ и $\beta = 10^{-6}$ *моль/кг* H_2O $\varepsilon_{pH\alpha} = 0{,}76$, $\varepsilon_{pH\beta} = 0{,}67$ V. Величина перенапряжения второй стадии оказалась большой и для стального катода.

Величина постоянных формулы Тафеля (в вольтах) для второй стадии электровосстановления кислорода в щелочи при P_{O_2}

Постоянные		Сталь				
		покрытая окалиной		оксидированная	заржавленная	свежетравленная
		технологической	низкотемпературной			
a'	α	$1{,}4_0$	$1{,}3_5$	$1{,}2_5$	$1{,}3_5$	$1{,}2_5$
	β	$1{,}3_0$	$1{,}2_5$	$1{,}1_5$	$1{,}2_5$	$1{,}1_5$
a	α	$2{,}2_5$	$1{,}9_5$	$2{,}1_5$	$1{,}9_5$	$1{,}9_0$
	β	$2{,}1_5$	$1{,}8_5$	$2{,}0_5$	$1{,}8_5$	$1{,}8_0$
b		0,28	0,19	0,30	1,19	0,22

При насыщении перемешиваемого КОН воздухом значения $a' = 1{,}25 \div 1{,}55$ V (α) и $1{,}15 \div 1{,}45$ V (β) соответственно.

Значения потенциалов кислородных задержек кривых заряжения $\varepsilon - Q$) определяются в области $-0{,}4 \div -0{,}7$ V также второй стадией и могут быть вычислены с точностью до нескольких десятков милливольт при помощи величин таблицы (например, для кривой *6* рис. 4).

При значительном росте I_D поляризующего тока начинает сказываться недостаток HO_2^- для второй стадии, вызываемой недостаточным подводом к электроду. При подходе к величине $I_{D\,пред.\,2}$ потенциал кислородного электрода резко разблагораживается — конец кислородного участка поляризационной кривой. Этот перегиб $M \rightarrow N$ отчетливо заметен на всех кривых, снятых в условиях достаточно сильной аэрации и для 1,5 *N* КОН для электролита с pH $\approx$ 9,2 (кривые *1*, *2* рис. 1—4 этой статьи и соответствующие кривые рис. 2, 3, 5 — 10—12 [1]).

Величины $I_{D\,пред.\,1}$ были приведены ранее [1]. Точность их не велика, однако они близки к литературным данным [2].

Высказанные выше предположения о механизме электровосстановления кислорода на окисленной стали в щелочи обоснованы ходом поляризационных кривых. Они должны быть подтверждены анализом католита на H_2O_2. Предварительные опыты В. В. Шевченко в нашей лаборатории показали наличие H_2O_2 в сильно аэрируемом 0,1 *N* КОН у катода из оксидированной стали при 0° С и 0,2 mA/*см*^{2}. Это проверено двумя независимыми методами (титановым и иодным) с чувствительностью 0,05—0,08 *мг* H_2O_2/*л*.

Выражаем благодарность Ж. М. Шершевер и Е. В. Лифанову, выполнившим часть опытов.

ВЫВОДЫ

1. Сталь с окисленной и неокисленной поверхностью в аэрируемом водном растворе щелочи является эффективным кислородным катодом. Воспроизводимость величин потенциалов в отсутствие внешнего тока, катодных поляризационных кривых и кривых заряжения этого электрода позволяют высказать некоторые предположения о механизме электровосстановления кислорода на этом электроде.

2. В отсутствие или при слабой поляризации внешним током потенциал стали в сильно щелочном аэрируемом растворе определяется, повидимому, в основном электровосстановлением O_2 до H_2O_2. Величина потенциала окисленной стали в отсутствие внешнего тока близка к значению равновесного потенциала этого процесса.

3. При более сильной катодной поляризации основным потенциа определяющим процессом является, повидимому, электровосстановлен H_2O_2, характеризующееся электрохимической поляризацией. Для не определены приближенно постоянные уравнения Тафеля для различн видов поверхности стали.

Днепропетровский металлургический институт

Поступила 28.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Афанасьев и Е. Н. Чанкова, Журн. физ. химии, 28, 1975, 19
2. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд АН СССР, М.—Л., 1947.
3. В. С. Багоцкий и Д. Л. Мотов, ДАН, 71, 501, 1950.
4. В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова, Труды Совещания по электро мии, Изд-во АН СССР, М., 1953.
5. И. Е. Яблокова и В. С. Багоцкий, ДАН, 85, 599, 1952.
6. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабан Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
7. З. А. Иофа, Я. Б. Шимшелевич, Е. П. Андреева, Журн. физ. мии, 23, 828, 1949.
8. В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова, Журн. физ. химии, 27, 1663, 19
9. А. С. Афанасьев, Укр. хим. журн., 16, 492, 1950.
10. А. С. Афанасьев и Е. Н. Чанкова, Научн. труды Днепропетр. мета ин-та, вып. 33, 419, Киев, 1955.
11. Ю. Г. Сивер и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 23, 428, 1949.
12. Е. Н. Чанкова, Автореферат канд. дисс., Днепропетр. ун-т, 1954.
13. А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, 23, 332, 1949.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИОНА ВОДОРОДА В РАЗЛИЧНЫХ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ И СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

. РАСТВОРЫ В ЭТАНОЛЕ, БУТАНОЛЕ, АЦЕТОНЕ И В ИХ СМЕСЯХ С ВОДОЙ

П. К. Мигаль, Я. И. Турьян и Н. И. Бондаренко

Целью настоящего исследования, как уже сообщалось в предыдущей статье [1], является изучение влияния различных растворителей на полярографические характеристики иона водорода. В данном сообщении представлены результаты полярографического исследования растворов HCl в этаноле, бутаноле, ацетоне и в смесях их с водой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полярографические характеристики иона водорода снимались в присутствии следующих индифферентных электролитов: 1,0 и 0,1 *M* LiCl; 1,0 и 0,1 *M* $NaClO_4$ и 0,5 *M* KCNS — в этаноле; 1,0 *M* LiCl — в бутаноле; 0,1 *M* LiCl — в ацетоне. Кроме того, были сделаны попытки использовать в качестве индифферентных электролитов растворы NH_4CNS — в этаноле и в бутаноле; $LiNO_3$, KCSN, $NaClO_4$ — в ацетоне. Нормальных волн при этом получить не удалось; в растворе KCNS в ацетоне волна водорода вообще отсутствовала.

В смешанных растворителях $C_2H_5OH + H_2O$ и $C_4H_9OH + H_2O$ полярограммы снимались на фоне 1,0 *M* LiCl, а в смесях $CH_3COCH_3 + H_2O$ в качестве индифферентного электролита использовался 0,1 *M* KCNS. Опыты проводились при температуре 25 ± 0,2°C. Кроме того, изучалось влияние температуры на диффузионный ток в 1,0 *M* растворах LiCl в этиловом спирте и в смесях этанол — вода. Концентрация соляной кислоты в большинстве опытов при полярографировании в 1,0 *M* фонах изменялась в пределах 1—10 *ммоль/л*.

Очищенные и осушенные по общепринятой методике [2] органические растворители имели плотности: C_2H_5OH (99,8 объемн. %) $d_4^{20} = 0{,}7902$; C_4H_9OH — $d_4^{20} = 0{,}8098$ и CH_3COCH_3 — $d_4^{20} = 0{,}792$.

Растворы готовились из солей марки «ч. д. а.». Установка и конструкция полярографической ячейки описаны ранее [1] (характеристика капилляра $m^{2/3}\tau^{1/6} = 1{,}27$ *мг*$^{2/3}$ *сек*$^{-1/2}$). В качестве электродов сравнения использовались в этанольных растворах $Hg/LiCl_{насыщ}$; в бутанольных $Hg/LiCl_{насыщ}$; в ацетоновых $Hg/KCNS_{насыщ}$.

Полученные значения констант диффузионного тока $i_D = \frac{i_d}{cm^{1/2}\tau^{1/6}}$ потенциалов полуволны $\varphi_{1/2}$, угловых коэффициентов $\varphi = \lg\frac{i}{i_d - i}$ представлены в табл. 1. Значения $\varphi_{1/2}$ и угловых коэффициентов даны с учетом омического падения напряжения.

Сопротивление электролитической ячейки с 1,0 *M* этанольным и бутанольным растворами LiCl при 25° C было определено из $\varphi_{1/2}$ иона Cd^{++}, найденных при различных концентрациях металла. Предварительно была установлена обратимость восстановления Cd^{++} из этих растворов. В других

Таблица 1

Полярографические характеристики иона водорода в этанольных, бутанольн и ацетоновых растворах различных индифферентных электролитов

Фон	Концентрация фона	Температура опыта, °C	i_D, μA / $\frac{моль}{л}$ $мг^{2/3}\tau^{1/6}$	$\varphi_{1/2}$ вольты	Угловой коэффициент $\varphi - \lg\frac{i}{i_d - i}$
		Этанольные растворы			
LiCl	1 *M*	10	0,83	—1,11	0,068—0,066
	1 *M*	25	0,99	—1,09	0,072—0,060
	1 *M*	40	1,27	—	0,078—0,072
	0,1 *M*	25	1,52	—1,03	0,070—0,052*
KCNS	0,5 *M*	25	2,46	—1,38	0,120
$NaClO_4$	1,0 *M*	25	1,68	—1,17	0,104—0,056*
	0,1 *M*	25	2,06	—1,04	0,090—0,056*
		Бутанольные растворы			
LiCl	1,0 *M*	25	0,31	—1,02	
		Ацетоновые растворы			
LiCl	0,1 *M*	25	2,90—4,03	—0,73 —0,83***	

* i_D растет с увеличением концентрации водородных ионов.

** Угловой коэффициент уменьшается с увеличением концентрации водородн ионов.

*** $\varphi_{1/2}$ не исправлены на омическое падение напряжения.

этанольных растворах сопротивление находилось из $\varphi_{1/2}$ иона водород Подтверждением правильности полученных таким путем сопротивлени являлась проверка их по соответствующим удельным электропроводностя растворов индифферентных электролитов [3] (при допущении, что сопрот влением $LiCl_{насыщ}$ в электроде сравнения можно пренебречь).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Почти во всех исследованных растворах наблюдались четкие поляр трафические волны со значительной областью диффузионного ток Небольшой пологий максимум был отмечен только на полярограммах 0,1*M* $NaClO_4$ в этаноле.

В 1,0 *M* этанольном и в бутальном растворах LiCl при концентрация HCl ($>$10—20 *ммоль/л*) обнаружено наличие двух близко лежащих вол Изучению этого явления будет посвящена отдельная работа.

При $c_{HCl} > 1{,}0$ *ммоль/л* в этанольных и бутанольных растворах имел место пропорциональность между i_d и c_{HCl} (рис. 1). При концентрациях H $< 1{,}0$ *ммоль/л* в 1,0 *M* растворе LiCl в C_2H_5OH наблюдался рост i_d увеличением c_{HCl}. Причину этого явления пока не удалось объяснить.

В 0,1 *M* ацетоновом растворе LiCl отмечен рост i_d с увеличением c_{HC} что, повидимому, объясняется влиянием миграционного тока.

Из зависимости диффузионного тока от температуры найден относител ный температурный коэффициент диффузионного тока иона водорода этанольных растворах. Значение этого коэффициента $\frac{1}{k_s} \cdot \frac{\Delta k_s}{\Delta t} \cdot 100 =$ $= 1{,}11\,\%$ $\left(k_s = \frac{i_d}{c_{HCl}}\right)$ — того же порядка, что и для водных раств ров [4].

Исследование в смесях $C_2H_5OH + H_2O$ и $C_4H_9OH + H_2O$ подтверждает ановленный нами ранее на примере $CH_3OH + H_2O$ факт, что кривая исимости k_s от состава смешанного растворителя проходит через мини- м *, соответствующий незна- ельному содержанию воды я смесей $C_2H_5OH + H_2O \approx 2$— и для $C_4H_9OH + H_2O \approx 0{,}5$ емн. % воды) (рис. 2 и 3)**. Минимум был отмечен также ее на кривых электропро- ность — состав растворите- для этанольно-водных [6] и анольно-водных [7] раство- HCl. Минимумы на кривых — состав смешанного раство- еля в смесях $C_2H_5OH + H_2O$ $_4H_9OH + H_2O$ оказались ме- глубокими, чем на соответ- ующей кривой метанольных творов [1]. Причина появле- этих минимумов та же, что случае $CH_3OH + H_2O$, т. е. есольватация ионов водо- а:

$$H_3^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + ROH. \quad (1)$$

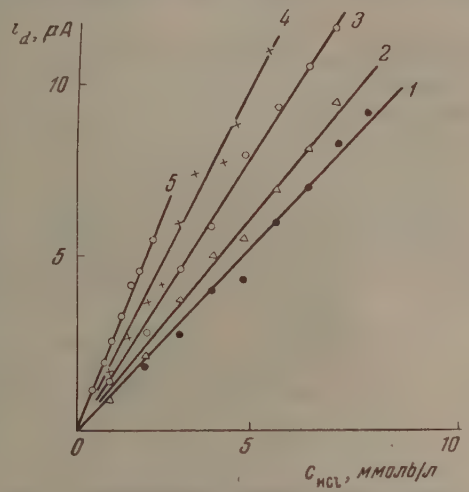
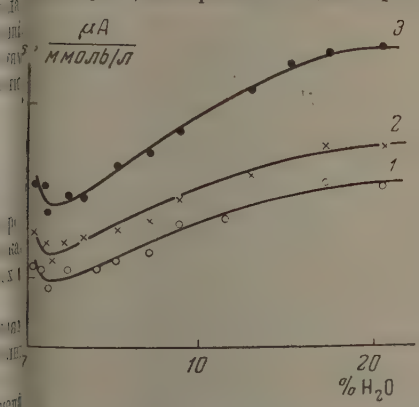


Рис. 1. Зависимость диффузионного тока от c_{HCl} в этанольных растворах. *1* — 1,0 *M* LiCl при 10° С; *2*—1,0 *M* LiCl при 25° С; *3*—1,0 *M* LiCl при 40° С; *4*—0,1 *M* LiCl при 25° С; *5*—0,1 *M* NaCl при 25° С

В точке минимума происходит почти полное превращение ионов ROH_2^+ оны H_3O^+, которые в неводном растворителе уже не обладают аномально высокой подвижностью. В предыдущей статье [1] нами рассчитывалась подвижность иона водорода, соответствующая минимуму кривой k_s — состав смешанного растворителя $CH_3OH + H_2O$. Как и следовало ожидать, она оказалась близкой к подвижности других катионов в метаноле. Представляло также интерес рассчитать подвижность иона H_3O^+ в C_2H_5OH и C_4H_9OH, исходя из значений констант диффузионного тока в точках минимума кривых k_s — состав растворителя. Так как подвижность иона водорода в исследованном нами этаноле (99,8 объемн. %) неизвестна, а для бутанола точные данные по подвижностям ионов в литературе вообще отсутствуют, мы не смогли воспользоваться в расчетах найденными нами константами диффузионного тока. Поэтому для вычисления подвижности иона водорода в точке минимума использовались константы диффузионного тока в этой точке и в водном



. 2. Зависимость константы диффузион- о тока ($k_s = \frac{i_d}{c_{HCl}}$ от состава смешанного творителя $C_2H_5OH + H_2O$ (фон 1,0 *M*): *1* — при 10° С; *2*— при 25° С и *3*— при 40° С

* В этих опытах в бутаноле учитывалась суммарная высота волны.

** Необходимо отметить, что Влчек [5], работая с меньшей концентрацией фона, одно-этанольных растворах указанного минимума не наблюдал.

растворе [1]. Расчет производился по уравнению:

$$(\lambda_0)_{мин} = \frac{(\lambda_0)_{H_2O}(\eta_0)_{H_2O}(\eta_1)_{C_2H_5OH}(k_s)^2_{мин}}{(\eta_1)_{H_2O}(\eta_0)_{C_2H_5OH}(k_s)^2_{H_2O}},$$

где $(\lambda_0)_{мин}$ — подвижность иона водорода при бесконечном разбавле в точке минимума; $(\lambda_0)_{H_2O}$ — подвижность H^+ при бесконечном разбавле в водном растворе; η_0 — вязкость чистого растворителя; η_1 — вязкс раствора индифферентного электролита.

Расчет показал, что $(\lambda_0)_{мин} = 18{,}7\ \Omega^{-1}\ см^2$ для этилового спирта и $(\lambda_0)_{мн}$ $= 2{,}95\ \Omega^{-1}\ см^2$ для бутилового.

Значения $(\lambda_0)_{мин}$ в этиловом спирте хорошо согласуются с найденной личиной подвижности H_3O^+ в C_2H_5OH из электропроводности [6], рав 16,8 $\Omega^{-1}\ см^2$. Эта величина, как и предполагалось, получилась близ к подвижностям других катионов в этаноле (Na^+, K^+).

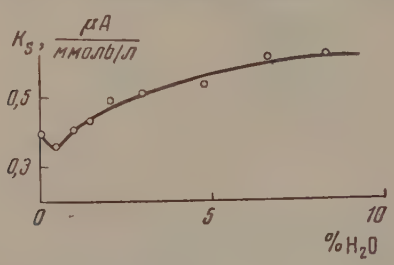


Рис. 3

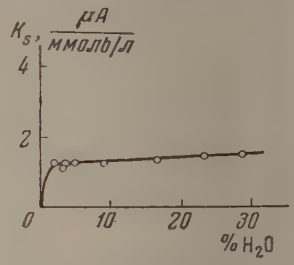


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость константы диффузионного тока от состава смешанного раств теля $C_4H_9OH + H_2O$ (фон 1,0 *M* LiCl)

Рис. 4. Зависимость константы диффузионного тока от состава смешанного раств теля $CH_3COCH_3 + H_2O$ (фон 0,1 *M* KCNS)

Величина $(\lambda_0)_{мин}$ в бутаноле оказалась значительно меньше эквивал ной электропроводности HCl в точке минимума, равной 19,5 Ω^{-1} [7]. Рассчитанная нами подвижность иона водорода по уравнению в абсолютном бутаноле (3,66) оказалась также значительно меньше эк валентной электропроводности HCl, равной в C_4H_9OH 26,5 $\Omega^{-1}\ см^2$. факты говорят о том, что при избытке LiCl в бутаноле, в отличие от м нола и этанола, HCl диссоциирует незначительно, и в диффузии к пельному электроду участвуют главным образом молекулы HCl $HCl \cdot C_4H_9OH$. Повидимому, в диффузии в какой-то мере принимают та участие и ионы $C_4H_9OH^+_2$, чем и можно объяснить наличие небольшого ми мума на кривой k_s — состав $C_4H_9OH + H_2O$ (рис. 3). Необходимо отмет что положение минимума в ряду метанол — этанол — бутанол смещає в сторону абсолютного спирта. Это объясняется смещением равнове реакции (1) слева направо в ряду CH_3OH — C_2H_5OH — C_4H_9OH. От ствие двух волн при добавках воды к этиловому спирту, соответствую восстановлению ионов $C_2H_5OH^+_2$ и H_3O^+, объясняется быстро устана вающимся равновесием реакции (1).

Зависимость константы диффузионного тока от состава смешан растворителя ацетон — вода в 0,1 *M* растворе KCNS представлена на рис Как уже указывалось, в абсолютном ацетона в 0,1 *M* KCNS водород волна отсутствовала; т. е. ион $CH_3COCH_3H^+$ или молекула H повидимому, восстанавливаются при потенциалах отрицательнее потен ла восстановления фона. Добавка к 0,1 *M* ацетоновому раствору K небольших количеств воды (1—2%) приводит к появлению четкой вол которая связана с электровосстановлением гидроксония.

Исследование влияния концентрации ионов водорода на $\varphi_{1/2}$ в этан ных растворах дает возможность сделать вывод о независимости $\varphi_{1/2}$ от *c*

что согласуется с данными Влчека. Аналогичный результат был получен нами для водных и метанольных растворов. Повышение температуры на 15° в 1,0 *M* растворе LiCl в C_2H_5OH сдвигает $\varphi_{1/2}$ на 0,02 V в положительную сторону (табл. 1), что дает температурный коэффициент + 1,3 mV/град, т. е. меньше, чем в водных растворах [8,9],

Влияние природы аниона и концентрации фона на $\varphi_{1/2}$ в этанольных и метанольных [1] растворах одинаково.

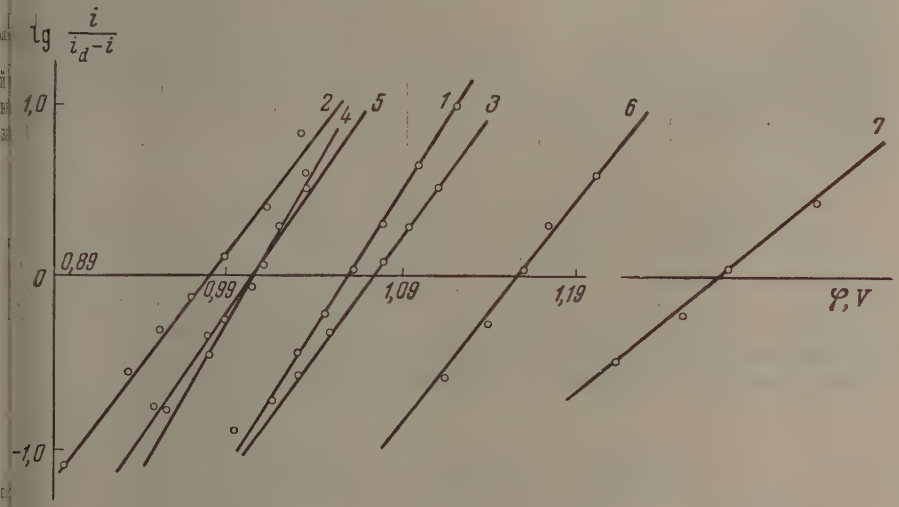


Рис. 5. Зависимость между φ и lg $\frac{i}{i_d-i}$ в этанольных растворах на фоне: *1*—1,0 *M* LiCl при 25° C; *2*—1,0 *M* LiCl при 40° C; *3* — 1,0 *M* LiCl при 10° C; *4*—0,1 *M* LiCl при 25°C; *5*—0,1 *M* $NaClO_4$; *6* — 1,0 *M* $NaClO_4$; *7*—0,5 *M* KCNS c_{HCl}—1,5= 6,0 *мм/л*

Зависимость $\varphi - \lg \frac{i}{i_d-i}$ в этанольных растворах, так же как в метанольных и в водных, линейна, без излома (рис. 5). Это не согласуется с данными Влчека, наблюдавшего в этаноле на логарифмических прямых излом. Угловые коэффициенты прямых $\varphi - \lg \frac{i}{i_d-i}$, подобно угловым коэффициентам в метанольных растворах, уменьшаются с увеличением c_{HCl}, что, повидимому, вызвано частичным процессом ассоциации иона водорода с анионом фона [1].

Интересно отметить, что по этой же причине значения угловых коэффициентов в этанольных растворах несколько ниже, чем в метанольных и в водных. Значение $\varphi_{1/2}$ в бутанольных растворах (табл. 1), так же как и в этанольных, не изменяется с концентрацией HCl.

Следуя Влчеку [5], мы произвели вычисления «полярографического водородного перенапряжения», которое представляет собой значение $\varphi_{1/2}$ иона водорода, выраженное относительно нулевого водородного электрода в соответствующем растворителе.

Результаты этих вычислений, включая данные, полученные нами ранее [1] для водных и метанольных растворов, представлены в табл. 2, где η — «полярографическое перенапряжение», а $\Delta\eta$ — разность между «полярографическим перенапряжением» в данном растворителе и в воде.

Значение потенциала использованного электрода сравнения относительно нулевого водородного в CH_3OH вычислялось по $\varphi_{1/2}$ и φ_0 таллия в

Таблица 2

«Полярографическое перенапряжение» водорода в разных средах

Фон	H_2O η, вольты	CH_3OH		C_2H_5OH	
		η, вольты	$\Delta\eta$, вольты	η, вольты	$\Delta\eta$, вольты
0,1 *M* LiCl	—1,27	—1,06	+0,21	—1,04	+0,23
1,0 *M* LiCl	—1,25	—1,10	+0,15	—1,10	+0,15
1,0 *M* KCNS	—1,27	—1,29	—0,02	—1,39*	—0,12
1,0 *M* $NaClO_4$	—1,29	—1,09	+0,20	—1,18	+0,11
0,1 *M* KCl	—1,28	—	—	—	—
0,3 *M* $(CH_3)_4NCl$ [5]	—1,38	—	—	—1,28	+0,10
0,1 *M* KCl [10]	—1,29**				
0,1 *M* KCl [11]	—1,34				

* 0,5 *M* KCNS.
** $c_{H^+} = 1$ *ммоль/л*.

[12]. Потенциал электрода сравнения $Hg/LiCl_{насыщ.}$ относительн нулевого водородного в C_2H_5OH находился по значению потенциал $Hg/NH_4Cl_{насыщ.}$ относительно нулевого водородного в C_2H_5OH [13].

Для сравнения в табл. 2 приводятся данные других авторов.

Таблица 3

Сравнение констант диффузионного тока и угловых коэффициентов иона водорода в различных растворителях при 25° С на фоне 1,0 *M* LiCl

Растворитель	i_D μA / $\frac{ммоль}{л} мг^{2/3} сек^{-1/2}$	Угловые коэффициенты $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$
H_2O	5,08	0,094
CH_3OH	3,02	0,142—0,104
CH_3CH_2OH	0,99	0,072—0,069
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	0,31	

Хотя абсолютные значения водородного перенапряжения, полученны разными авторами, несколько различаются (для водных растворов эт нельзя объяснить различием в природе фона), тем не менее $\Delta\eta$, найденно нами для этанола во всех фонах, за исключением KCNS, получилось тог же порядка, что и у Влчека [5] (0,1 — 0,2 V). В метаноле η — того же по рядка, что и в этаноле и, за исключением роданистого фона, ниже чем в водных растворах. В отсутствие посторонних солей С. Левина и М. Зильберфарб [14] в этаноле и И. С. Новосельский [15] в метаноле и этаноле так же наблюдали меньшее водородное перенапряжение, чем в воде; $\Delta\eta$ по [15 также составляет $\sim$ 0,1 V. Особый интерес представляет тот факт, что присутствии роданида как в метаноле, так и в этаноле происходит уве личение водородного перенапряжения по сравнению с водным раствором (табл. 2). Это, по всей вероятности, связано с сильно выраженным и обрат ным по знаку, по сравнению с водным раствором, влиянием на перенапря жение капиллярно-активного аниона CNS^-.

В заключение отметим, что константа диффузионного тока иона водо рода в 1,0 *M* LiCl сильно понижается в ряду H_2O — CH_3OH — C_2H_5OH— C_4H_9OH (табл. 3).

ВЫВОДЫ

1. Исследовано полярографическое поведение HCl в этаноле, бутаноле, етоне и в смесях их с водой на фоне различных индифферентных электолитов.

2. Показано, что при $c > 1$ *ммоль/л* в растворах C_2H_5OH и C_4H_9OH имеет есто пропорциональность между диффузным током и c_{HCl}. В растворе H_3COCH_3 (0,1 *M* LiCl) при всех концентрациях HCl константа диффузионого тока растет с увеличением c_{HCl}.

3. На кривой константа диффузионного тока —состав смешанного расюрителя ($C_2H_5OH + H_2O$ и $C_4H_9OH + H_2O$) обнаружен минимум. По еличине диффузионного тока в точке минимума найдена подвижность H_3O^+ C_2H_5OH, которая оказалась того же порядка, что и подвижность других атионов в этаноле. Аналогичные расчеты для бутанола показали, что HCl бутанольных растворах в присутствии 1,0 *M* LiCl ведет себя, как слабая ислота.

4. Показано, что равновесие реакции пересольватации лиония при доавке воды к спирту смещается в сторону образования гидроксония в ряду H_3OH — C_2H_5OH — C_4H_9OH.

5. В C_2H_5OH, как в H_2O и CH_3OH, $\varphi_{1/2}$ не зависит от c_{HCl}. Зависимость $-\lg \frac{i}{i_d - i}$ в этаноле линейна.

6. Показано, что «полярографическое водородное перенапряжение»] во всех фонах, за исключением роданистого, в метаноле и этаноле ниже, м в воде, на 0,1—0,2 V. «Полярографическое водородное перенапряжение» спиртах в присутствие роданида выше, чем в воде.

7. Найден температурный коэффициент $\varphi_{1/2}$ и диффузионного тока иона дорода в этаноле.

Кишиневский государственный университет

Поступила 29.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

П. К. Мигаль, Я. И. Турьян, Н. И. Бондаренко, Журн. физ. химии, **30**, 2003, 1956.
Вейганд, Методы эксперимента в органической химии, т. I, 149, 1951.
J. A. Saxston, J. A. Lane, Trans. Farad. Soc., **49**, 361, 86, 1953.
R. Tamamushi, Bull. Chem. Soc. Japan, **25**, 293, 1952.
А. А. Влчек, Сборник чехосл.-хим. работ, **20**, 636, 889, 1955.
H. Goldschmidt, Journ. phys. Chem., **89**, 129, 1914.
H. Goldschmidt, E. M. Mathiesen, Zs. phys. Chem., **121**, 153, 1926.
V. Nejedly, Coll. Czech. Chem. Comm., **1**, 319, 1929.
И. М. Кольтгоф и Дж. Дж. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, 1948.
R. Tamamushi, Bull. Chem. Soc. Japan, **26**, 56, 1953.
J. Kuta, Coll. Czech. Chem. Comm., **16**, 1, 1951.
В. А. Плесков, Усп. химии, **16**, 254, 1947.
Я. И. Турьян, Журн. физ. химии, **28**, 2129, 1954.
S. Lewina a. M. Silberfarb, Acta phys.-chim. URSS, **4**, 275, 1936.
И. С. Новосельский, Журн. физ. химии, **11**, 369, 1938.

ПАРОФАЗНАЯ ЭТЕРИФИКАЦИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА НА ОКИСНЫХ КОНТАКТАХ

К. В. Топчиева, К. Юн-Шин и Г. Н. Степанова

Изучение химических свойств поверхности алюмосиликатов и исходн окислов представляет большой интерес в связи с различным механизм действия алюмосиликатных катализаторов в реакциях углеводородов кислородсодержащих органических соединений. Наши исследования по в яснению природы активных центров окиси алюминия и алюмосиликатн катализаторов [1—4] в реакции дегидратации этилового спирта и диэт лового эфира убедительно показали, что активность их обусловлена нал чием поверхностных гидроксильных групп, связанных с окисью алюм ния Al — OH.

Настоящее исследование является продолжением работ лаборатор кинетики и катализа МГУ по всестороннему изучению каталитических химических свойств поверхности алюмосиликатных катализаторов и о разующих их окислов. В работе [5] на основании большого эксперим тального материала было высказано мнение, что алюмосиликатные ка лизаторы обладают активными центрами двух типов: центр алюмосилик ный, возникающий при синтезе алюмосиликатных катализаторов и связа ный с образованием новой окристаллизованной фазы гидроалюмосил ката типа монтмориллонита, обладающего кислотными свойствами, центр окиси алюминия с гидроксильными группами на поверхности, с занными с атомами свободной окиси алюминия или алюмосиликагеле структуры Al — OH. Алюмосиликатный центр ускоряет реакции углево родов, а окисный — реакцию дегидратации.

Классическими работами Н. А. Меншуткина [6, 7] показано, что ре ция этерификации в присутствии минеральных кислот или щелочей про кает по кислотно-основному механизму. В связи с этим было весьма ин ресно исследовать каталитическое действие окиси алюминия и алюмоси катных катализаторов на реакцию этерификации простого эфира и кисл и выяснить роль окисных и кислотных центров в этой реакции.

Из литературы [8—13] хорошо известно, что реакция этерифика кислоты и спирта легко протекает над окисными и другими твердыми ка лизаторами. Интересно заметить, что все указанные катализаторы эте фикации являются активными в реакции дегидратации спиртов и дру соединений. В литературе, однако, нет данных по этерификации прост эфира и кислоты на твердых окисных катализаторах. Часто считают, спирты более активны, чем простые эфиры, но это справедливо только в ношении расщепления O —H связи в спиртах. Реакции, включаю расщепление C—O связи, происходят в эфирах так же легко, как и в сп тах.

Опыты, проведенные нами по этерификации уксусной кислоты и этилового эфира над окисью алюминия и алюмосиликатными катализато ми, показали сравнительную легкость разрыва связи C — O в прос эфире и дали значительные количества уксусноэтилового эфира.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по изучению кинетики этерификации уксусной кислоты и диэтилового эфира проводились на лабораторной установке проточного типа. Подача исходной смеси диэтилового эфира и уксусной кислоты осуществлялась автоматической шприцбюреткой. Температура печи поддерживалась с точностью $\pm 1°$ С.

Катализат (жидкие продукты реакции) представлял собою смесь непрореагировавших уксусной кислоты и диэтилового эфира и образовавшихся уксусноэтилового эфира, малых количеств ацетона, следов альдегида и воды.

Анализ такой сложной смеси проводился различными методами. 1) Количество уксусной кислоты в катализате определялось титрованием 0,3 *N* раствором щелочи (индикатор фенолфталеин). 2) Количество образовавшегося уксусноэтилового эфира определялось омылением в присутствии щелочи и обратным титрованием избытка щелочи соляной кислотой. 3) Анализ диэтилового и уксусноэтилового эфиров проводился объемным методом совместного окисления простого и сложного эфиров бихроматом калия при различных концентрациях серной кислоты. В 1948 г. А. Н. Пудовик и Г. М. Синайский [14] предложили метод совместного окисления смеси алифатических спиртов и некоторых органических соединений бихроматом калия при различных концентрациях серной кислоты для их количественного анализа. Разработанный нами метод количественного анализа сложного эфира окислением бихроматом калия в присутствии серной кислоты основан на том, что сложный эфир омыляется с образованием спирта и кислоты. Образовавшийся спирт окисляется далее до уксусной кислоты и, таким образом, уводится из сферы реакции. Вследствие этого омыление сложного эфира всегда идет практически до конца. Разработанный метод дает возможность определять количество сложного эфира в смеси с простым эфиром. Для определения этилацетата в смеси с диэтиловым эфиром достаточно 15—20% серной кислоты, так как при такой концентрации серной кислоты омыление этилацетата (при 90—100° С) идет с большой скоростью, а образовавшийся при этом спирт окисляется полностью. Диэтиловый эфир в этих условиях не окисляется. При содержании 70—80% серной кислоты в растворе как этилацетат, так и диэтиловый эфир окисляются полностью.

Таким образом, проводя окисление одной пробы катализата при 15—20% серной кислоты в растворе, а другой пробы при 70—80% серной кислоты, можно точно определить содержание этилацетата и диэтилового эфира в смеси. Методика окисления смеси этилацетата и диэтилового эфира точно совпадает с методикой окисления смеси этилового спирта и эфира, описанной ранее [15].

Для оценки точности данного метода анализа были поставлены опыты с заданной смесью исходных веществ. Количественные результаты этих опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав смеси в *г*		Определено по анализу в *г*		Отклонение в %	
Этилацетат	Диэтиловый эфир	Этилацетат	Диэтиловый эфир	Этилацетат	Диэтиловый эфир
По окислению					
0,1033	—	0,1039	—	+0,6	—
0,2065	0,0608	0,2060	0,0610	—0,2	+0,3
0,2983	0,1278	0,2988	0,1270	+0,2	—0,6
0,1089	0,2773	0,1080	0,2780	—0,8	+0,25
По омылению					
0,4045	—	0,4049	—	+0,1	—
0,4014	—	0,3976	—	—1,0	—
0,6298	—	0,6257	—	—0,65	—

Из таблицы видно, что точность определения этилацетата методами окисления и омыления примерно одна и та же.

При помощи этих двух методов можно определить количество каждого компонента в катализате: этилового спирта, диэтилового эфира и этилацетата. Разница в количе-

стве этилацетата, определенного по методам окисления и омыления, дает коли-
ство этилового спирта. Совпадение результатов этих методов свидетельствует об
сутствии спирта в катализате.

В табл. 2 приведены данные по анализу катализата методами окисления и ом
ления.

Таблица

Омыление			Окисление		
Навеска катализата в *г*	Количество этилацета, опред. по анализу, в *г*	Содержание этилацетата в навеске в %	Навеска катализата в *г*	Количество этилацетата, опред. по анализу, в *г*	Содержание этилацетата в навеске в %
0,4911	0,2308	47,0	0,4950	0,2328	47
0,4659	0,2178	46,7			
0,4038	0,2013	49,2	0,5058	0,2521	49,8
0,4268	0,2116	49,2			
0,3313	0,1555	58	0,3874	0,2255	58,1
0,3809	0,2482	65,2	0,3536	0,2310	65,3
0,8305	0,2363	28,4	0,6755	0,1859	27,5
0,6084	0,2917	47,2	0,5746	0,2748	47,8
1,0239	0,5132	50,1	0,3187	0,1568	49,2
0,4950	0,2328	47	0,4911	0,2308	47
0,4176	0,2131	51	0,5537	0.2869	51,8

Расхождение в результатах определения этилацетата по омылению и окислен
не превышало $\pm 2\%$. Возможные примеси ацетона в катализате определялись поля
графическим методом при помощи автоматического полярографа Гейровского [1
Во всех проведенных опытах содержание ацетона в катализате не превышало 1,5
и в дальнейшем в расчет не принималось. Содержание альдегида контролировалс
реакцией на фуксинсернистую кислоту, которая указывала лишь на следы альдеги

При изучении реакции этерификации в качестве исходных веществ были взя
абсолютный диэтиловый эфир с константами: т. кип. 34°С (758 *мм* рт. ст.); $d_4^{20} = 0{,}714$
$n_D^{15} = 1{,}3554$ и 96% уксусная кислота с температурой замерзания 10,2° С и d_4^{20}
$= 1{,}0584$. Исходная смесь диэтилового эфира и уксусной кислоты готовилась в моля
ном соотношении 1 : 2. Количество уксусной кислоты в исходной смеси определялс
титрованием навески щелочью (0,2816 *N*).

В табл. 3 и рис. 1 приведены результаты опытов по изучению завис
мости скорости этерификации от температуры на окиси алюминия. Объ
катализатора во всех опытах равнялся 25 *см*³, объемная скорость пода
исходной смеси в час соответствовала 0,42 *мл/час см*³. Молярное соотн
шение кислоты и эфира во всех опытах равнялось 2 : 1.

Таблица 3

Температура, °С	Выход этилацетата по уксусной кислоте в % $x_{сл.\ эф}$	Выход этилацетата по диэтиловому в % $x'_{сл.\ эф}$	Непрореаг. уксусная кислота в %	Непрореаг. диэтиловый эфир в %	% превращения диэтилового эфира в C_2H $x_{C_2H_4}$
300	28,6	25,0	72,4	72,0	3,0
325	53,8	51,7	42,0	37,0	12,5
338	56,1	52,0	37,0	22,6	25,4
350	49,4	47,5	50,0	13,0	40,8
375	25,0	25,0	67,0	0,0	75,0

Из рис. 1 видно, что с повышением температуры выход этилацетат
сначала растет, при 338° С достигает максимума (56,1%), а зате
падает. Выход этилена с повышением температуры довольно быстр
возрастает, в то время как количество непрореагировавшего диэтиловог
эфира резко падает. Это указывает на то, что этилен образуется в результат
разложения диэтилового эфира. Процент непрореагировавшей уксусно

кислоты сначала уменьшается, а затем растет, проходя через максимум. Это, повидимому, связано с тем, что в результате разложения диэтилового эфира изменяется состав исходной смеси. Количество диэтилового эфира оказывается меньшим против стехиометрического, а уксусной кислоты — бо́льшим. Не исключена возможность, что наличие максимума выхода этилацетата и минимума непрореагировавшей уксусной кислоты связано с тем, что при высоких температурах образовавшийся этилацетат разлагается до этилена и уксусной кислоты. Это особенно наглядно видно далее при исследовании кинетики этерификации на алюмосиликатных катализаторах.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ЭТЕРИФИКАЦИИ

Кинетика реакции этерификации диэтилового эфира и уксусной кислоты на окиси алюминия и алюмосиликатах проводилась при температурах 310 и 338° С. Данные опытов приведены в табл. 4—7 и рис. 2—4. По оси

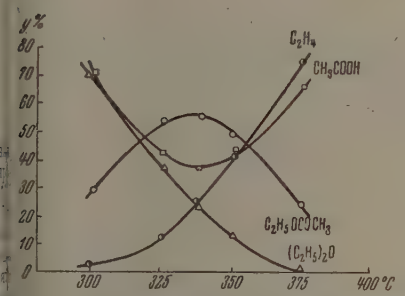


Рис. 1. Зависимость скорости этерификации уксусной кислоты и диэтилового эфира от температуры на Al_2O_3

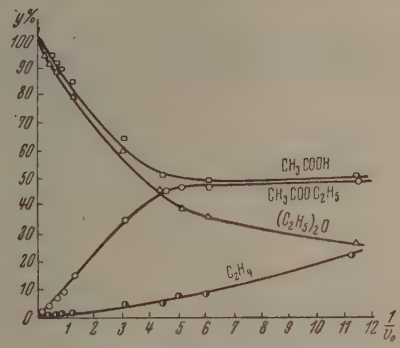


Рис. 2. Кинетика этерификации на Al_2O_3 при 310°

ординат отложены проценты превращения, по оси абсцисс — время контакта $(1/V_0)$

Из рис. 2 следует, что выход этилацетата на окиси алюминия при 310° непрерывно растет и при дальнейшем увеличении времени контакта остается практически постоянным (~49%). Количество непрореагировавшей уксусной кислоты сначала падает, а затем остается постоянным. Количество диэтилового эфира убывает, в то же время выход этилена растет. Эти данные свидетельствуют о том, что этилен образуется только за счет разложения диэтилового эфира.

Таблица 4

Кинетика этерификации на окиси алюминия при 310°С

$\frac{1}{v_0}$	Выход этилацетата по уксусной кислоте в % $x_{сл.\ эф}$	Выход этилацетата по диэтиловому эфиру в % $x'_{сл.\ эф}$	Непрореаг. уксусная кислота в %	Непрореаг. диэтиловый эфир в %	% превращения диэтилового эфира в этилен
0,31	0,7	0,7	94,8	98,0	1,6
0,42	4,4	4,6	93,7	92,5	1,8
0,68	7,0	7,7	92,8	89,8	2,0
0,88	8,0	8,6	91,0	90,0	1,6
1,33	15,0	16,0	85,5	81,0	2,8
3,12	35,0	38,0	65,1	60,0	5,4
4,54	45,5	47,2	52,4	47,0	5,2
5,10	46,7	50,0	50,0	39,9	10,3
6,09	46,2	46,2	50,0	41,0	9,5
11,36	48,5	52,0	52,3	27,1	22,2

Таблица 5

Кинетика этерификации на окиси алюминия при 338° С

$\frac{1}{v_0}$	Выход этилацетата по уксусной кислоте в % $x_{сл.\ эф}$	Выход этилацетата по диэтиловому эфиру в % $x_{сл\ эф}$	Непрореаг. уксусная кислота в %	Непрореаг. диэтиловый эфир в %	% превращения диэтилов. эфира в этилен $x_{C_2H_4}$
0,57	30,1	29,4	64,8	66,3	3,0
0,68	43,1	42,4	53,0	46,9	5,4
1,22	56,1	54,2	43,2	39,8	10,2
1,37	56,3	56,3	43,2	31,1	12,7
2,38	56,1	52,0	36,6	22,6	25,4
2,90	54,3	54,3	42,4	17,0	30,3
4,20	45,5	45,5	50,0	12,3	42,3
6,09	37,4	37,4	63,0	11,0	51,9

Опыты, проведенные на окиси алюминия при 338° (рис. 3, табл. 5) показывают наличие максимума 58% на кривой выход этилацетата - время контакта. Количество непрореагировавшей уксусной кислоты пр этом сначала уменьшается, а затем после дост жения максимума этилацетата возрастает. К личество непрореагировавшего диэтилового эф ра непрерывно уменьшается. Кривая выход этилена растет непрерывно и имеет точку п региба.

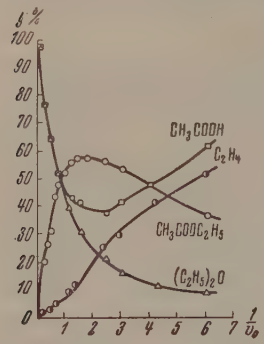


Рис. 3. Кинетика этерификации на Al_2O_3 при 338°

Характер кинетических кривых на окис алюминия указывает, что реакция этерифик ции диэтилового эфира и уксусной кислот является обратимой и может быть представле следующей схемой:

$$(C_2H_5)_2O + 2CH_3COOH \rightleftarrows 2CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$
$$\downarrow$$
$$2C_2H_4 + H_2O$$

Для выяснения вопроса о том, принимают л кислотные центры алюмосиликатов участие в р акции этерификации или нет, была исследова кинетика этой реакции на активных и частично дезактивированных алюм силикатных катализаторах состава: 30% Al_2O_3; 70% SiO_2 и 16% Al_2O 84% Si_2O. Частичная дезактивация образца достигалась в результате обменной адсорбции ионов натрия из водных растворов ацетата натрия. Кинетические данные этих опытов приведены в табл. 6 и 7 и на рис. 4.

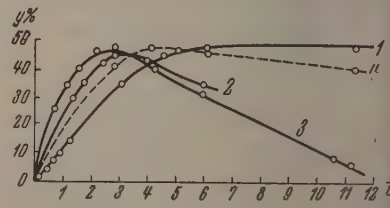


Рис. 4. Кинетика этерификации на к тализаторах разного состава при 31 *1* — Al_2O_3; *2* — 16% Al_2O_3: 84% SiO *3*—30% Al_2O_3: 70% SiO_2; *4* — отравле ный образец состава 30% Al_2O_3; 70% Si

Из рис. 4 видно, что в отличие от кинетики этерификации на окиси алюминия (кривая *1*) кривые выхода этилацетата (кривые *2*, *3*) на алюмосиликатных катализаторах проходят через максимум. Причем для достижения максимума на катализаторе 30% Al_2O_3 : 70% SiO_2 требуется меньшее время контакта, чем на катализаторе 16% Al_2O_3 : 84 SiO_2 (кривые смещаются вправо). Это указывает на то, что, во-первы алюмосиликатные катализаторы проявляют большую каталитическу активность в реакции этерификации, нежели окись алюминия, и, во-вт рых, что наибольшую активность при этом проявляет катализатор с

Таблица 6

Кинетика этерификации на катализаторе состава 30% Al_2O_3 : 70% SiO_2 при 310° С

$\frac{1}{v_0}$	Выход этилацетата в % $x_{сл.\ эф.}$	Непрореаг. уксусная кислота в %	Непрореаг. диэтиловый эфир в %	% превращен. диэтилового эфира в этилен
0,78	26,1	69,6	65,0	9,5
1,24	33,7	59,0	52,0	14,1
1,62	40,1	56,3	45,0	16,5
2,34	47,5	52,0	35,0	24,3
2,94	49,5	50,2	28,8	28,5
4,20	42,0	52,7	21,3	36,6
6,09	30,8	61,4	17,2	50,4
10,86	9,5	90,0	12,8	76,1

Таблица 7

Кинетика этерификации на катализаторе состава 16% Al_2O_3 : 84% SiO_2 при 310° С

$\frac{1}{V_0}$	Выход этилацетата в % $x_{сл.\ эф}$	Непрореагиров. уксусная кислота в %	Непрореаг. диэтиловый эфир в %	Степень превращения диэтилового эфира в этилен в %
1,39	28,8	65,0	54,0	6,9
1,88	35,0	60,5	51,3	6,5
2,45	42,7	57,7	43,1	10,5
2,80	45,0	55,0	40,8	16,2
4,20	43,7	56,3	34,7	20,0
5,99	34,8	64,0	32,0	33,2

тава 30% Al_2O_3 : 70% SiO_2, обладающий наибольшей кислотностью. Из олученных данных следует, что на реакцию этерификации, повидимому, казывают каталитическое действие ва рода активных центров: центры вободной окиси алюминия и кислотые центры алюмосиликатного комлекса.

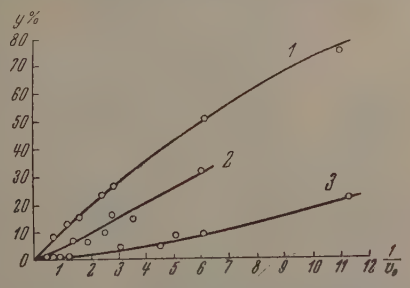


Рис. 5. Кинетика выхода этилена на катализаторах разного состава при 310°. *1*—30% Al_2O_3: 70% SiO_2; *2*—16% Al_2O_3: 84% SiO_2; *3*—Al_2O_3

Подтверждением предположения о ом, что кислотные центры участвуот в реакции этерификации, служили ыты по изучению кинетики этой еакции на избирательно отравленом катализаторе состава 30% Al_2O_3:)% SiO_2 (рис. 4, кривая *4*). В этом учае кривая выхода этилацетата лещается вправо, имеет более пологий подъем и приближается к ривой выхода этилацетата на окиси люминия. Следовательно, при заещении ионов водорода на ионы натрия активность алюмосиликатного атализатора падает и становится соизмеримой с активностью чистой окиси люминия.

Интересны результаты опытов по восстановлению активности алюмоликатного образца частично отравленного ионами натрия. Восстановлеие активности катализатора проверялось по выходу этилацетата.

По мере пропускания уксусной кислоты при 310° через отравлен катализатор с объемной скоростью, равной 0,092 *мл/час см*³, выход эт ацетата постепенно падает *, а выделение этилена становится более инт сивным, что свидетельствует о возрождении активности отравленного тализатора по мере вымывания иона натрия и замещения его снова на ио водорода.

Интересно заметить, что вымывание иона натрия с поверхности ка лизатора уксусной кислотой идет очень медленно. После пропуска уксусной кислоты в течение 40 час. активность образца полностью не становилась. Эти данные показывают, что адсорбированный ион натрия с зан с поверхностью алюмосиликата довольно прочно. Сопоставляя кинетических кривых выхода этилена на чистой окиси алюминия и алю силикатных катализаторах при 310° (рис. 5), мы видим, что алюмосилик являются более активными катализаторами для этой реакции, нежели ок алюминия, т. е. в этом случае кислотные центры проявляют заметное талитическое действие не только на реакцию этерификации, но, пови мому, и на разложение образовавшегося этилацетата до этилена и укс ной кислоты. Таким образом, реакция этерификации на алюмосиликат катализаторах может быть представлена схемой:

$$(C_2H_5)_2O + 2CH_3COOH \rightleftarrows 2CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$
$$\downarrow \qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow$$
$$2C_2H_4 + H_2O \qquad\qquad 2C_2H_4 + 2CH_3COOH$$

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция этерификации диэтилового эфира и уксусной слоты на окиси алюминия и алюмосиликатных катализаторах. Показа что алюмосиликатные катализаторы проявляют бо́льшую активност реакции, нежели окись алюминия.

2. Установлено, что выход этилацетата на окиси алюминия прохо через максимум при 338°.

3. Показано, что отравление алюмосиликатного катализатора иона натрия из водных растворов ацетата натрия значительно снижает активность в реакции. Обсужден вопрос о природе активных центр участвующих в реакции этерификации.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 1.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, ДАН, **101**, 305, 1954.
2. К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, Журн. физ. химии, 29, 1678, 1955.
3. К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, Журн. физ. химии, 29, 1855, 1955
4. К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, Журн. физ. химии, 29, 2076, 1955
5. К. В. Топчиева, Докторская диссертация, МГУ, М., 1953 г.
6. Н. А. Меншуткин, ЖРФ-ХО, **19**, 623, 1887.
7. Н. А. Меншуткин, ЖРФ-ХО, **22**, 393, 1890.
8. М. Б. Турова-Поляк, А. А. Баландин, М. С. Меркуло Н. В. Гусева, Журн. прикл. химии, **7**, 1454, 1934.
9. М. Б. Турова-Поляк, Е. В. Прокофьева, Журн. прикл. хим **9**, 2203, 1936.
10. М. Б. Турова-Поляк, Л. А. Воротникова, Журн. прикл. хим **11**, 643, 1938.
11. A. A. Vernon, B. M. Brown, Ind. Eng. Chem., **32**, 534, 1940.
12. J. F. Spangenberg, Industria y quim, **7**, 393, 1945; C. A. 1947, 4028 в
13. H. J. H. Fenton a. M. Gostling, Journ. Chem. Soc., **73**, 554, 1898
14. А. Н. Пудовик, Г. М. Синайский, Журн. прикл. химии, **21**, 862, 19
15. К. В. Топчиева, К. Юн-Пин, Вестн. МГУ, **12**, 39, 1952.
16. Я. Гейровский, Техника полярографического исследования, ИИЛ, 1951.

* Уменьшение выхода этилацетата с увеличением активности катализат в данном случае объясняется тем, что данная объемная скорость находится на сходящей ветви кинетической кривой.

ДИФФУЗИЯ И РАСТВОРЕНИЕ В ЖИДКИХ РАСТВОРАХ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

И. Р. Кричевский и Ю. В. Цеханская

Предсказание Д. И. Коновалова о том, что «в критической области ффузия должна протекать чрезвычайно медленно, и относительно изме- ния концентрации растворы можно характеризовать как находящиеся безразличном равновесии» [1], получило впервые прямое эксперимен- льное подтверждение [2] только спустя 50 лет. Однако работа [2] носила едварительный характер, и целью настоящего исследования было изу- ть более обстоятельно влияние критической области на диффузию, а так- кинетику гетерогенных процессов.

ффузия в двойной жидкой системе в критической области

Исследования были проведены на примере системы вода — триэтил- ин с нижней критической температурой 17,80°С [3, 4].

Скорость диффузии была измерена методом капилляра [5—8,2].

Четыре стеклянных капилляра закреплялись в держателе из фторопласта *4* с. 1). Длина капилляров была равна 38—40 *мм*, внутренний диаметр 2,0—2,3 *мм*. пилляры можно было закрыть пришлифованными к ним стеклянными колпачками *2*.

Все манипуляции с водными растворами этиламина производились до постановки опыта после его окончания в камере — деревянном аке емкостью около 45 *л*. В передней и задней нках камеры были укреплены смотровые окна плексиглаза, в боковых стенках — рукава из резиненной ткани для ввода в камеру рук периментатора. Через крышку в верхней ке камеры вносили капилляры, колбы с рас- рами и т. д. Для поддержания температуры ке критической через медные змеевики, разме- ные внутри камеры на ее боковых и верхней нках, пропускали охлажденную водопровод- воду.

Камеру продували азотом, освобожденным двуокиси углерода [4].

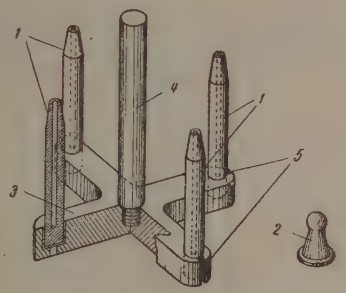


Рис. 1. Капилляры и держатель капилляров. *1* — капилляр; *2* — колпачок к капилляру; *3* — крестовина держателя капилляров; *4* — ось держателя капилляров; *5* — прорези в крестовине

Растворы готовили из свеже перегнанных во- триэтиламина. Очистку триэтиламина про- дили так, как это описано в [4]. Температу- кипения триэтиламина, его удельный вес, азатель преломления, критическая темпера- растворения в воде (определена визуально), тический состав (26,1 вес.% триэтиламина) были такими же, как и у триэтил- на, с которым было проведено исследование [4].

Капилляры наполняли более плотным (менее концентрированным) раствором и ружали их в менее плотный (более концентрированный) раствор триэтиламина. Непосредственно перед заполнением капилляров раствором отбирали его пробу анализа. Для этого более плотный раствор, охлажденный в камере до температу- пыта, 17° или 0,2° С, наливали в стакан *6* (рис. 2), вынутый из прибора. В стакан скали держатель с капиллярами и давали им принять температуру раствора. пературу измеряли термометром с ценой деления 0,1° С. Затем стеклянным меди- ским шприцем с иглой из нержавеющей стали отсасывали из капилляров воздух, то которого в них поступал раствор. Капилляры вынимали из раствора, быстро яли капли раствора с торца капилляров стеклянной пластинкой и закрывали их пачками.

Анализ растворов в капиллярах на содержание триэтиламина будет описан ни

Затем для измерения скорости диффузии наполняли другие капилляры этим раствором и оставляли их в стакане *6* при температуре опыта. Менее плотный раст тоже имевший температуру опыта, налива стакан *5*. Стаканы *5*, *6* помещали в штатив переносили из камеры в термостат, в тол стенный стакан *1*, вставленный в сталь каркас (рис. 3). Стакан *1* был располо против смотрового окна теромстата.

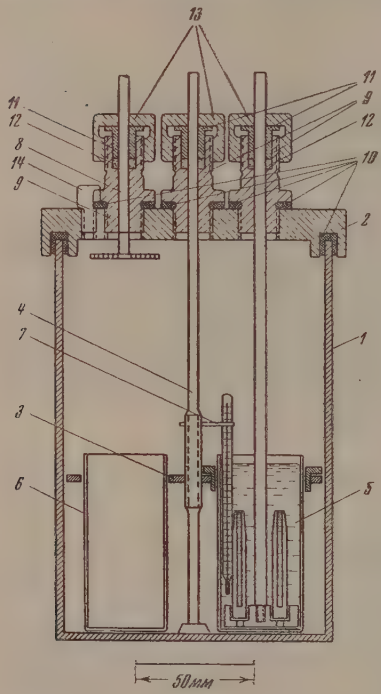


Рис. 2. Прибор для измерения скорости диффузии. *1* — стеклянный стакан; *2* — крышка прибора; *3* — штатив; *4* — центральная ось; *5* — стакан для более концентрированного раствора вода — триэтиламин; *6* — стакан для менее концентрированного раствора вода — триэтиламин; *7* — держатель для термометра; *8* — мешалка; *9* — алюминиевая втулка; *10* — прокладка из хлорвинила; *11* — грундбукса; *12* — асбестовый шнур; *13* — нажимная гайка; *14* — пробка

Стакан *1* был продут чистым азотом. уменьшения возможных потерь триэтилам вследствие испарения, несмотря на прин меры герметизации прибора, на дно стак *1* наливали менее плотный раствор.

Стакан *1* закрывали текстолитовой кр кой *2* и плотно прижимали ее к стакану тами *5* стального каркаса *3* (рис. 3). Рас ры в стаканах перемешивали для выравн ния их температур с температурой тер тата, в стакане *5* мешалкой *8* — перфор ванным диском из нержавеющей стали, в кане *6* держателем для капилляров. Тем туру раствора в стакане *5* измеряли те метром, укрепленным в держателе *7*.

После выравнивания температур зак ляли мешалку *8* в самом верхнем полож и плавно поднимали капилляры из стакан Затем вращали центральную ось *4* приб подводили под капилляры стакан *5* и пл погружали их в раствор. С этого мом отсчитывали время диффузии.

Герметизировали выводы централь оси *4*, оси держателя капилляров и меша завинтив нажимные гайки *13*.

Отсасывали раствор из стакана *6* ч отверстие в крышке прибора, во избеж перегонки триэтиламина из более конц рированного раствора в менее концентр ванный, и закрывали отверстие пробкой

Термостат был такого же типа, чт примененный в [4]. При 17° С колеба температуры в термостате не превы ±0, 005° С. При заполнении термостата л температура устанавливалась 0,2° С, и лебания ее составляли ±0,02—0,04° С.

Температуру воды в термостате измер ртутным термометром с ценой деления 0,1 с точностью ±0,05° С. Изменения температ измеряли с точностью ±0,005° С метастати ким термометром со шкалой 5° С и ц деления 0,01° С.

После окончания опыта прибор рас вали и штатив со стаканами и капиллярами переносили в камеру. Если опыт пр дился при 17° С (рис. 4), то в камере заранее устанавливали эту же температ Если опыт проводился при 0,2° С (рис. 5), то в камере заранее устанавли температуру 9—10° С. и стакан с раствором и капиллярами помещали в ледя баню.

Капилляры извлекали из стакана, удаляли капли раствора с верхнего т капилляров стеклянной пластинкой и закрывали их колпачками. Растворы в ка лярах и стакане анализировали на содержание триэтиламина

Растворы из капилляров извлекали стеклянным медицинским шприцем с и из нержавеющей стали и переводили в колбу со взвешенным количеством 0,02 *N* твора серной кислоты, взятой в избытке. Капилляры многократно промывали помощи того же шприца дестиллированной водой до тех пор, пока промывные не приобретали нейтральной реакции по бромкрезолу. Избыток серной кисл не вступившей в реакцию с триэтиламином, оттитровывали 0,02 *N* раствором ед кали из весовой бюретки. Индикатором служил бромкрезол.

Титрование производили в токе воздуха, очищенного от двуокиси рода.

Растворы кислоты и щелочи взвешивали на технических демпферных весах метр, Ленинград» с точностью ±0,005 *г*. При всех взвешиваниях вводили попр на взвешивание в воздухе.

Средняя абсолютная ошибка титрования равнялась $\pm 0{,}12$ *мг* триэтиламина, что ответствовало двум каплям (0,06 *г*) 0,02 *N* раствора едкого кали.

Для анализа раствора в стакане *5* отбирали пробы этого раствора в капилляры, к это уже описано при анализе более плотного раствора в стакане *6*.

Парциальные мольные объемы воды и триэтиламина мало зависят от состава рас-ора, от 0 до 50 вес.% триэтиламина [4]. Поэтому диффузию в системе вода — три-иламин можно характеризовать одним общим для их компонентов значением коэффициента диффузии [9—11].

Коэффициент диффузии D_{12} вычисляли по урав-нию [12]

$$\frac{c_{\text{кап}} - c^0_{\text{кап}}}{c^0_{\text{ст}} - c^0_{\text{кап}}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2\pi^2 D_{12} t}{4L^2}\right], \qquad (1)$$

$c^0_{\text{кап}}$ — начальная объемная концентрация триэтил-амина в капилляре, $c^0_{\text{ст}}$ — объемная концентрация (пос-тоянная) триэтиламина в стакане, $c_{\text{кап}}$ — средняя объ-емная концентрация триэтиламина в капилляре после диффузии, t — продолжительность диффузии и L — длина капилляра.

Уравнение (1) получено интегрированием второго уравнения Фика в предположении, что D_{12} является постоянной величиной. Но в случае системы вода — триэтиламин D_{12} является функцией от состава рас-твора. Чтобы при применении уравнения (1) получить верное значение D_{12} для данного значения $c^0_{\text{кап}}$, нужно измерить скорость диффузии при одном и том же зна-чении $c^0_{\text{кап}}$ и различных значениях $c^0_{\text{ст}}$. Значения D_{12}, вычисленные по уравнению (1) для каждого значения $c^0_{\text{ст}}$, надо экстраполировать на значение $c^0_{\text{ст}}$, равное значению $c^0_{\text{кап}}$. Но чтобы не увеличивать чрезмерно объема экспериментальных работ, мы ограничились измерением скорости диффузии при одном только значении $c^0_{\text{ст}}$ для данного значения $c^0_{\text{кап}}$ и получением вполне достаточных для целей иссле-дования приближенных значений D_{12}. В наших опытах разность между $c^0_{\text{ст}}$ и $c^0_{\text{кап}}$ была порядка 0,08 *г/см*³.

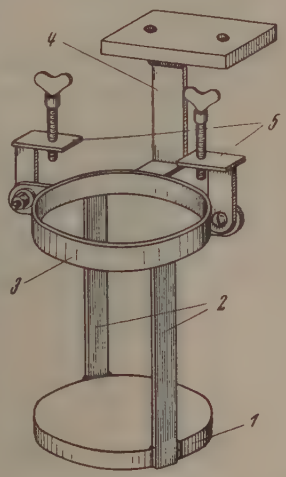


Рис. 3. Каркас для закрепления прибора в термостате. *1* — днище; *2* — стойка; *3* — обруч; *4* — уголок; *5* — скоба с винтами

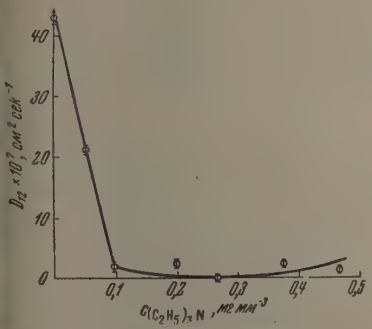


Рис. 4. Коэффициент диффузии D_{12} в системе вода — триэтиламин при 17° С

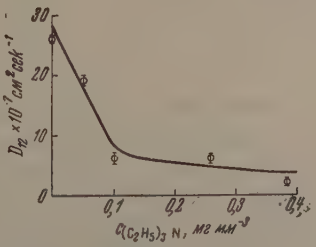


Рис. 5. Коэффициент диффузии D_{12} в системе вода — триэтиламин при 0,2° С

Вычисление D_{12} по уравнению (1) становится весьма простым при наличии табл. 1.

Ошибка титрования в основном определяла вероятную ошибку в значении D_{12}. Ошибка единичного измерения $(c_{\text{кап}} - c^0_{\text{кап}})/(c^0_{\text{ст}} - c^0_{\text{кап}})$ была равна $\sim 0{,}02$. При сериях параллельных измерениях вероятная ошибка среднего значения $(c_{\text{кап}} - c^0_{\text{кап}})/(c^0_{\text{ст}} - c^0_{\text{кап}})$ была равна $\sim 0{,}007$.

Измеренное значение величины можно считать достоверным тогда, когда оно

Таблица 1

Зависимость $(c^0_{кап} - c_{кап}) / (c^0_{ст} - c^0_{кап})$ от $D_{12}\ t/L^2$

$D_{12}\ t/L^2$	$\frac{c_{кап} - c^0_{кап}}{c^0_{ст} - c^0_{кап}}$	$D_{12}\ t/L^2$	$\frac{c_{кап} - c^0_{кап}}{c^0_{ст} - c^0_{кап}}$
0,0005	0,0253	0,0150	0,1380
0,001	0,0357	0,0175	0,1498
0,002	0,0505	0,0200	0,1596
0,003	0,0617	0,0225	0,1693
0,004	0,0714	0,0250	0,1781
0,005	0,0798	0,0300	0,1935
0,006	0,0874	0,0375	0,2181
0,007	0,0944	0,0400	0,2257
0,008	0,1009	0,0500	0,2520
0,009	0,1069	0,0600	0,2764
0,0100	0,1129	0,0700	0,2985
0,0125	0,1261	—	—

Таблица

Коэффициент диффузии D_{12} в системе вода — триэтиламин при 17 С°

$c^0_{кап}$, г/см³	t час	(Коэффициент диффузии) · 10^7, см² сек⁻¹					
		D_{12}				$\bar{D}_{12}$	$\bar{\bar{D}}_{12}$
0,000	39	40 ± 4	41 ± 4	46 ± 4	45 ± 4	43 ± 1	43 ± 1
0,053	64	27 ± 4	16 ± 3	23 ± 4	19 ± 4	20,5 ± 1,3	21,2 ± 0
0,053	90	23 ± 4	18 ± 4	24 ± 4	21 ± 4	21,5 ± 0,9	
0,094	24,5	3,3 ± 3	1,1 ± 1,5	3,2 ± 3	—	1,8 ± 0,6	1,8 ± 0
0,198	68	3,5 ± 1,7	4,3 ± 1,9	1,3 ± 1	—	2,3 ± 0,6	2,3 ± 0
0,266	69	0	0	0	0	0	0
0,266	72	0	0	0	—	0	
0,375	91	3,6 ± 1,6	2,3 ± 1,2	5,3 ± 1,8	—	3,3 ± 0,6	2,2 ± 0
0,375	63,5	2,1 ± 1,3	2,3 ± 1,3	—	—	2,2 ± 0,1	
0,466	64	1,2 ± 1	1,2 ± 1	1,2 ± 1	—	1,2 ± 0,6	1,2 ± 0
0,466	90,5	0	0	0	0	0	

Таблица

Коэффициент диффузии D_{12} в системе вода — триэтиламин при 0,2 С°

$c^0_{кап}$, г/см³	t, час	(Коэффициент диффузии) · 10^7, см² сек⁻¹					
		D_{12}				$\bar{D}_{12}$	$\bar{\bar{D}}_{12}$
0,000	92,2	30 ± 3	28 ± 2,5	27 ± 2,5	27 ± 2,5	27,8 ± 0,5	26,0 ± 0
0,000	63	26 ± 3	24 ± 3	25 ± 3	—	25,0 ± 0,4	
0,054	46	20 ± 5	18 ± 4	20 ± 5	19 ± 5	19,1 ± 0,3	19,1 ± 0
0,102	66	10,6 ± 3	6,8 ± 3	13 ± 3	8,5 ± 3	9,7 ± 0,9	
0,102	91	3,7 ± 2	5,6 ± 2	4,8 ± 2	7,7 ± 2	5,5 ± 0,6	6,2 ± 0
0,106	61,5	5,9 ± 2	6,0 ± 2	6,0 ± 2	—	6,0 ± 0,3	
0,262	93,5	5,0 ± 2	7,0 ± 2	—	—	6,0 ± 0,7	6,3 ± 0
0,260	115	8,0 ± 2	8,0 ± 2	—	—	8 ± 1,4	
0,260	90	6,2 ± 2	6,0 ± 2	6,0 ± 2	6,0 ± 2	6 ± 1	
0,386	91	3,0 ± 1	2,0 ± 1	2,0 ± 1	—	2,3 ± 0,2	
0,386	65,6	1,0 ± 1	2,0 ± 1	2,0 ± 1	2,0 ± 1	1,8 ± 0,3	2,0 ± 0

три-четыре раза превосходит вероятную ошибку измерения [13]. Поэтому среднее значение $(c_{кап} - c^0_{кап})/(c^0_{ст} - c^0_{кап})$ не должно быть меньше 0,02—0,03. Тогда по табл. 1 значение $D_{12}t/L^2$ не должно быть меньше 0,0005. При длине капилляра 4 *см*, продолжительности диффузии $2{,}5 \cdot 10^5$ сек., восьми параллельных опытах достоверное среднее значение D_{12} не должно быть меньше $\sim 3 \cdot 10^{-8}$ *см²/сек*.

В табл. 2 и 3 D_{12} означает значение коэффициента диффузии, полученное из единичного измерения; $\overline{D}_{12}$ — среднее значение для данного опыта; $\overline{\overline{D}}_{12}$ — генеральное среднее значение из нескольких опытов [13]. Вычисление среднего и генерального среднего значений производилось с учетом весов измерений [13].

Вероятные ошибки D_{12}, $\overline{D}_{12}$ и $\overline{\overline{D}}_{12}$ характеризуют, конечно, только случайные ошибки измерений, но не учитывают ошибки, связанной с применением уравнения (1).

Наиболее интересным итогом измерений скорости диффузии в системе вода — триэтиламин мы считаем факт практически полного прекращения диффузии в критической области. Два опыта с четырьмя и тремя капиллярами дали следующие результаты (табл. 4).

Таблица 4

Диффузия в системе вода — триэтиламин при 17° С в критической области

Первый опыт, $t = 69$ час.				
$c^0_{кап}$, *г/см³*	0,267	0,265	0,264	0,267
$c^0_{ст}$, »	0,346	0,341	0,342	0,340
$c_{кап}$, »	0,263	0,264	0,263	0,263
$\overline{c}^0_{кап}$, »	0,266	—	—	—
$\overline{c}^0_{ст}$, »	0,342	—	—	—
Второй опыт, $t = 72$ час.				
$c^0_{кап}$, *г/см³*	0,267	0,265	0,264	0,267
$c^0_{ст}$, »	0,344	0,346	0,338	—
$c_{кап}$, »	0,262	0,270	0,266	—
$\overline{c}^0_{кап}$, »	0,266	—	—	—
$\overline{c}^0_{ст}$, »	0,343	—	—	—

Черточка над $\overline{c}$ указывает среднее значение.

Таким образом концентрация триэтиламина в капиллярах после диффузии не изменилась в пределах ошибки титрования.

Объяснение практически полному прекращению диффузии в критической области было дано уже давно. Д. П. Коновалов первый связал очень резкую зависимость химического потенциала компонента от состава двойного раствора вблизи его критической точки с крайне медленной диффузией вблизи критической точки [1]. Спустя сорок два года Онзагер повторил объяснение Д. П. Коновалова. «Весьма интересным является вопрос, чему равен коэффициент диффузии в жидком растворе, обладающем критической точкой. Вероятно, коэффициент диффузии превратится в нуль, так как нуль превращается градиент химического потенциала» [14].

Градиент химического потенциала превращается в нуль в критической точке любого двойного раствора — твердого, жидкого, газового [15]. Поэтому в критической точке любого двойного раствора коэффициент диффузии превращается в нуль.

Еще в 1899 г., т. е. задолго до опубликования работ [16—18], Гиб [19] в письме* к Банкрофту «Об уравнениях движения электричеств принимает, предвосхищая выводы термодинамики необратимых проце сов [21—23], что движущей силой изотермической диффузии являет градиент химического потенциала, а не градиент концентрации. Прекращ ние диффузии в критической области при наличии градиента концентраці является убедительным доказательством справедливости этого положени

Результаты, полученные в настоящем исследовании, можно количес венно интерпретировать, если принять, что движущей силой изотермич ской диффузии является градиент химического потенциала** и что подви ность частиц вещества обратно пропорциональна вязкости*** раствор (см., например, [12]).

В критической точке тройного, четверного и т. д. растворов градие химического потенциала ни у одного из компонентов не превращает в нуль [19, 20, 15]. Следовательно, в этих случаях скорость диффузии у одного из компонентов не падает до нуля в критической точке. Но если ко центрации третьего, четвертого и т. д. компонентов малы по сравнен с концентрациями первого и второго компонентов, то градиенты химич ских потенциалов первого и второго компонентов хотя и не превращают в нуль в критической точке, но тем менее отличны от нуля, чем меньше ко центрации третьего и т. д. компонентов. Поэтому если система представля разбавленный раствор третьего и т. д. компонентов в первом и втором ко понентах, то в критической точке такого раствора диффузия первого и вт рого компонентов (и только их!) практически прекратится при налич градиентов концентрации этих компонентов.

Скорость растворения в системе вода — триэтиламин

Практически полное прекращение диффузии в системе вода — тр этиламин вблизи ее критической точки должно влиять на кинетику гете генных процессов, в которых участвует триэтиламин.

В качестве примера такого процесса была изучена реакция взаимод ствия триэтиламина с твердой кислотой, практически не растворимой воде. Соль триэтиламина и кислоты растворима в воде и водных раст рах триэтиламина. Указанным требованиям удовлетворяет терефталев кислота [26].

Реакция взаимодействия между триэтиламином и кислотой происходи на горизонтальной поверхности диска из кислоты, вращающегося с п стоянной скоростью в растворе вода — триэтиламин. Вращающийся ди как поверхность реакции обладает важной особенностью: толщины гид динамического и диффузионного пограничных слоев имеют постоянные зн чения [27].

Терефталевая кислота была получена окислением параксилола слабой азот кислотой с последующим доокислением перманганатом калия. Кислотное число те фталевой кислоты было равно 119,5—120,0, при теоретическом значении 120,3. А в терефталевой кислоте не был обнаружен микроанализом по методу Дюма.

Терефталевую кислоту тщательно измельчали в ступке и спрессовывали в т летки диаметром 8,1 *мм* и высотой 5—7 *мм* на ручном винтовом прессе [28] при д лении 2000 *кг/см*². Таблетки высушивали в сушильном шкафу при 80° С до посто ного веса. Затем таблетку плотно вставляли в цилиндрическую выточку в диске нержавеющей стали *1* (рис. 6) и стачивали таблетку на токарном станке так, чтобы т летка и диск образовывали ровную поверхность.

Диск укрепляли при помощи винта *2* на оси из нержавеющей стали *3*, непос ственно соединенной с валом моторчика мощностью 75 W.

---

* К сожалению, в русский перевод термодинамических работ Гиббса [20] включены его письма и незаконченные статьи.

** В разбавленных водных растворах триэтиламина градиент химического тенциала можно вычислить по данным [24].

*** Данные о вязкости водных растворов триэтиламина приведены в [25].

В текстолитовую крышку *4* была ввинчена втулка *5* из нержавеющей стали для закрепления двух шарикоподшипников *6*, плотно насаженных на ось *3*. Диск был хорошо центрирован, и вибрация диска при его вращении была исключена.

На крышке *4* была смонтирована стойка *7* для крепления моторчика.

Диск вставляли в толстостенный стеклянный стакан *8* диаметром 75 *мм* и высотой 135 *мм*. При завинчивании гаек *10* на три стальных стержня *9* стакан плотно зажимали между крышкой *4* и подставкой *12*. Весь прибор вставляли в термостат. Борта крышки *4* опирались на крышку термостата и привинчивались к ней тремя шурупами.

Через отверстие *14* в крышке *4* наливали в стакан водный раствор триэтиламина 250 *см*³, имевший температуру опыта, вставляли в отверстие термометр и начинали вращать диск с постоянной скоростью, 1000±50 об./мин. во всех опытах. Число оборотов моторчика регулировали лабораторным вариатором напряжения.

Для измерения скорости вращения диска на оси *3* был укреплен шкив *15*, соединенный шнурком равного диаметра шкивом тахометра. Тахометр был закреплен по отношению к оси прибора всегда в одном определенном положении. Точность замера составляла ±5 об./мин.

Время растворения составляло 10—30 мин. Прекращали вращение диска, вынимали его из раствора, отъединяли диск от оси, тщательно промывали его дестиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу при 80° С до постоянного веса.

По разности весов диска с таблеткой до и после растворения определяли вес растворившейся терефталевой кислоты и пересчитывали его на эквивалентный вес триэтиламина.

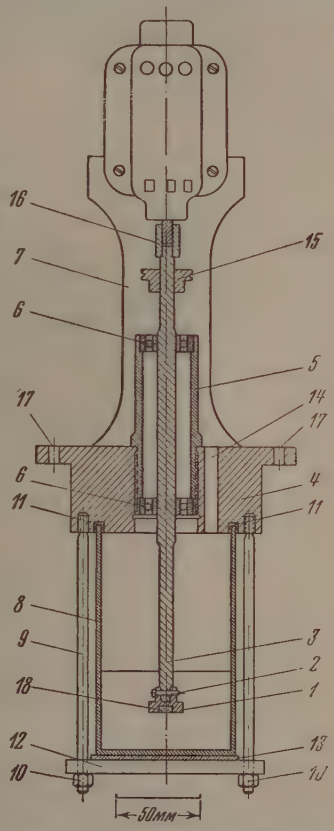


Рис. 6. Прибор для измерения скорости растворения. *1* — диск; *2* — винт; *3* — ось; *4* — крышка; *5* — втулка; *6* — подшипник; *7* — стойка для крепления мотора; *8* — стеклянный стакан; *9* — стержень; *10* — гайка; *11* — прокладка из хлорвинила; *12* — подставка для стакана; *13* — амортизирующее кольцо из хлорвинила; *14* — отверстие для термометра; *15* — шкив; *16* — каучуковая трубка для соединения вала мотора с осью прибора; *17* — отверстие для шурупа; *18* — таблетка из кислоты

Измерения скорости растворения мы производили два-три раза для одной и той же концентрации раствора. Вероятная ошибка отдельного измерения составляла 2—6% и была вызвана, в основном, ошибками в замерах времени растворения и скорости вращения диска.

При диаметре диска 1,93 *см*, скорости вращения 1000 об/мин. и при всех значениях кинематической вязкости растворов [25] режим растворения должен был быть ламинарным [27]. Однако при растворении терефталевой кислоты толщина таблетки уменьшалась, и таблетка с бортами диска уже не образовывала одной ровной поверхности. На поверхности диска вследствие образовавшегося углубления мог возникнуть турбулентный слой. Поэтому время растворения выбирали таким, чтобы слой растворившейся кислоты не превышал 1—1,5 *мм*. Ошибки, связанные с возможностью появления турбулентного слоя, были, повидимому, незначительными, так как при различных количествах растворившейся кислоты значения плотности диффузионного потока совпадали. Против заметной турбулизации говорят и те наблюдения, что поверхность таблетки после растворения была ровной, без углублений на периферии диска

Помимо скорости растворения терефталевой кислоты в водных растворах триэтиламина при 17° и 0,2° С (рис. 7), мы измерили также скорость растворения этой кислоты при 17°С в водных растворах триэтиламина, со-

державших аммиак, — во всех опытах 1 моль аммиака на 6,7 молей триэтиламина (рис. 8). Вес растворившейся терефталевой кислоты пересчитывался на *мг-моли* щелочи.

Была измерена также скорость растворения терефталевой кислоты в 1 вес. % водном растворе аммиака при 17° С (рис. 8).

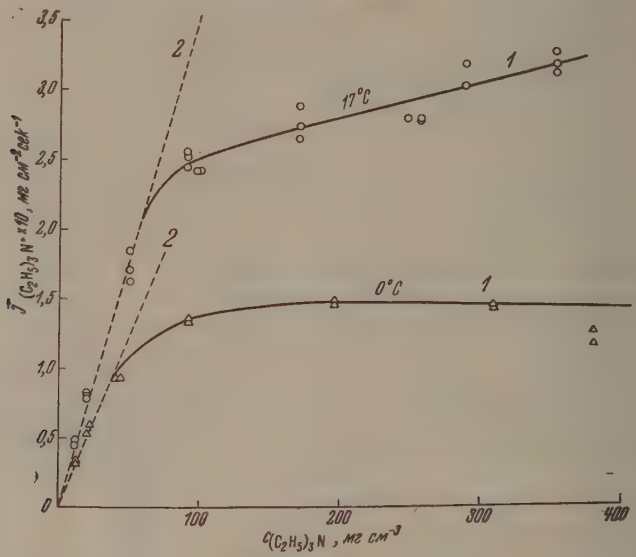


Рис. 7. Скорость растворения терефталевой кислоты в системе вода — триэтиламин. *1* — экспериментальная кривая; *2* — по уравнению В. Г. Левича

Наиболее интересным итогом измерений скорости растворения терефталевой кислоты в системе вода — триэтиламин мы считаем тот факт, что в критической области плотность потока триэтиламина почти перестает зависеть от концентрации триэтиламина (рис. 7). Такой характер зависимости плотности потока от концентрации обусловлен тем, что в критической области увеличение концентрации триэтиламина происходит при практически постоянном значении его химического потенциала. Практическое постоянство плотности потока в критической области является прямым следствием прекращения диффузии в этой области.

В. Г. Левич вывел уравнение конвективной диффузии на поверхности вращающегося диска при ламинарном режиме [27]

$$\vec{j} = 0{,}62 D_{12}^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} c_0, \qquad (2)$$

$\vec{j}$ — плотность потока диффундирующего вещества, ν — кинематическая вязкость раствора, ω — угловая скорость вращения диска, c_0 — концентрация вещества в ядре раствора (концентрация на поверхности диска равна нулю).

Уравнение (2), уже подтвержденное экспериментальными данными [29], хорошо передает и данные о скорости растворения терефталевой кислоты в разбавленных водных растворах триэтиламина (рис. 7).

Данные о скорости растворения, когда реакция происходит на поверхности вращающегося диска (по диффузионной кинетике), могут быть использованы для вычисления коэффициента диффузии веществ в разбавленных растворах [30]. По уравнению (2) мы вычислили значение коэффициента

иффузии аммиака в его 1 вес. % водном растворе по данным о скорости растворения терефталевой кислоты в этом растворе. Полученное при 17° С значение, равное $1{,}15 \cdot 10^{-5}$ *см*^{2} *сек*$^{-1}$, вполне удовлетворительно согласуется литературными данными, $1{,}25 \cdot 10^{-5}$ [31] и $1{,}26 \cdot 10^{-5}$ *см*^{2} *сек*$^{-1}$ [32].

Уравнение (2) явно не может передать данных о скорости растворения ерефталевой кислоты в критической области. Такой результат не является

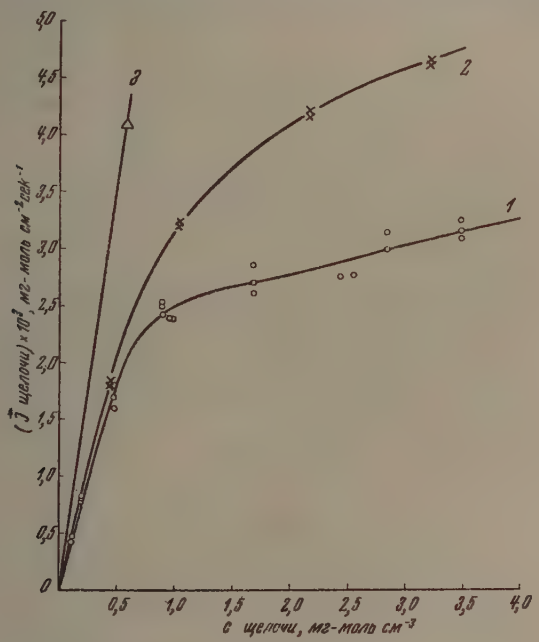


Рис. 8. Скорость растворения терефталевой кислоты при 17° С в растворах: *1* — вода — триэтиламин; *2* — вода — триэтиламин — аммиак; *3* — 1 вес.% водного раствора аммиака

еожиданным, так как при интегрировании дифференциального уравнения конвективной диффузии

$$v_y \frac{dc}{dy} = \frac{d}{dy}\left(D_{12} \frac{dc}{dy}\right) \tag{3}$$

v_y — нормальная к поверхности диска слагающая скорости движения кидкости v) было предположено, что D_{12} и ν не зависят от состава раствора [27]. Однако нами не было получено совпадение с экспериментальными данными и при интегрировании уравнения (3) с учетом зависимости D_{12} и ν от остава раствора. Численное интегрирование уравнения (3) было проведено нами по методу Рунге — Кутта [33] для случая растворения терефталевой кислоты при 0,2° С. Вычисленные значения для плотности потока триэтиламина совпадают с экспериментальными значениями только до концентрации триэтиламина ~ 35 *мг/см*^{3}. При дальнейшем увеличении концентрации наблюдаются все возрастающие расхождения между вычисленными и экспериментальными значениями.

О причине неудачи можно высказать следующие соображения. При выводе уравнения (3) было допущено, что div $v = 0$, т. е. что плотность раствора не зависит от его состава [27]. Выражение для v_y, которым воспользовался В. Г. Левич при интегрировании уравнения (3), выведено в предположении, что плотность и кинематическая вязкость имеют постоянные значения во всем объеме жидкости [34, 35]. При численном интегриро-

вании уравнения (3) мы допустили, что зависимость v_y от y, а также от ν и ω попрежнему выражается уравнением Кармана — Кочрена [34, 35], но учитывали в этом уравнении зависимость ν от состава раствора. Возможно, что такое допущение не является справедливым и что сама форма зависимости v_y от y, ν,ω будет уже иной.

При растворении терефталевой кислоты в растворе, всегда содержавшем 6,7 молей триэтиламина на 1 моль аммиака, общая плотность потока щелочи продолжала расти и в критической области (рис. 8). Для объяснения полученных данных мы предположили, что плотность потока триэтиламина при данной его концентрации не зависит от присутствия в растворе аммиака. Основанием к такому допущению послужило значительное преобладание концентрации триэтиламина над концентрацией аммиака.

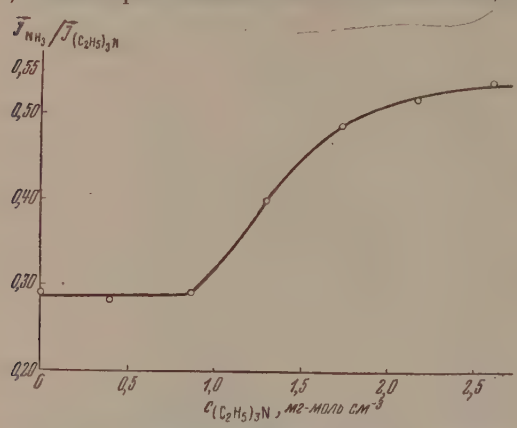


Рис. 9. Отношение плотностей потоков аммиака и триэтиламина при 17° С

При справедливости сделанного допущения значение плотности потока аммиака равно разности между значением общей плотности потока щелочи и значением плотности потока триэтиламина.

Отношение плотностей потоков аммиака и триэтиламина (плотность потока выражена в *моль/см*$^{-2}$ *сек*$^{-1}$) возросло от 0,29 в бесконечно разбавленном растворе до 0,54 в растворе, содержавшем 2,826 молей триэтиламина и 0,405 молей аммиака (рис. 9).

По уравнению (2) В. Г. Левича отношение плотностей потоков аммиака и триэтиламина в бесконечно разбавленном растворе равно

$$\frac{\vec{j}_{NH_3}}{\vec{j}_{Et_3N}} = \frac{c_{0,NH_3}}{c_{0,Et_3N}}\left(\frac{D_{12,NH_3}}{D_{12,Et_3N}}\right)^{2/3} = \frac{1}{6,7}\left(\frac{1,15\cdot 10^{-5}}{0,43\cdot 10^{-5}}\right)^{2/3} = 0,29$$

в превосходном совпадении с экспериментально полученным значением.

Интересным, как нам кажется, является увеличение отношения $\vec{j}_{NH_3}/\vec{j}_{Et_3N}$ по мере возрастания концентрации щелочи в растворе. Рост этого отношения обусловлен тем, что в критической области плотность потока триэтиламина практически перестает зависеть от концентрации триэтиламина, а плотность потока аммиака продолжает увеличиваться возрастанием концентрации аммиака в растворе. Отношение $\vec{j}_{NH_3}/\vec{j}_{Et_3N}$ возросло бы еще больше чем до 0,54 , если бы не уменьшился коэффициент диффузии аммиака вследствие увеличения вязкости раствора.

Растворение терефталевой кислоты в водном растворе триэтиламина протекает по диффузионной кинетике, так как концентрация триэтиламина на поверхности таблетки близка к нулю [36]. Концентрация триэтиламина на поверхности таблетки могла бы быть отличной от нуля, но меньше, чем в ядре раствора, т. е. растворение протекало бы по смешанной кинетике. Если концентрация в ядре раствора меньше, чем это соответствует критической области, то концентрация триэтиламина на поверхности таблетки могла бы быть близкой к концентрации в ядре раствора, т. е. растворение протекало бы по химической кинетике. Но если раствор находится в критической области, то близость концентрации триэтиламина в ядре раствора и на поверхности таблетки повлекла бы за собой практически полное прекращение

иффузии, т. е. практически полное прекращение реакции. Следовательно, критической области двойного раствора гетерогенная реакция может протекать только по диффузионной или смешанной кинетике, но не по химической кинетике.

Если система представляет разбавленный раствор третьего и т. д. компонентов в первом и втором компонентах, то в критической области такого раствора гетерогенные реакции с участием первого и второго компонентов (и только их !) не могут протекать по химической кинетике.

При протекании химической реакции исходная двойная система превращается в тройную и т. д. систему. Если система находится в критической области и первоначальный продукт реакции способен к дальнейшим превращениям, то, как нам кажется, результаты опытов по растворению терефталевой кислоты в водном растворе триэтиламина и аммиака могут оказаться полезными для понимания кинетики гетерогенных процессов, протекающих в такой системе. Например, можно ожидать, что концентрация первоначального продукта реакции вряд ли достигнет значительной величины.

Авторы приносят благодарность Н. Е. Хазановой, которая начала разрабатывать экспериментальную методику для измерения скорости диффузии, примененную в настоящем исследовании, и которая своей помощью и советами способствовала проведению исследования скорости диффузии. Авторы также благодарны Е. Г. Вендельштейн за анализы и предоставление терефталевой кислоты.

ВЫВОДЫ

Исследование влияния критической области на диффузию было проведено на примере системы вода — триэтиламин, а исследование влияния критической области на кинетику гетерогенных процессов — на примере растворения терефталевой кислоты в системах вода — триэтиламин и вода — триэтиламин — аммиак, но полученные результаты позволяют сделать несколько общих выводов.

В критической области двойной системы скорость диффузии очень мала и падает до нуля в самой критической точке.

В критической области двойной системы гетерогенная реакция не может протекать по химической кинетике, но только по диффузионной или смешанной кинетике.

В критической области двойного раствора скорость гетерогенной реакции практически не зависит от состава раствора.

В критической области многокомпонентных систем сделанные выводы остаются приближенно справедливыми для первого и второго компонентов, если их концентрации велики по сравнению с концентрациями остальных компонентов.

Институт азотной промышленности
Москва

Поступила
1.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. П. Коновалов, Ann. d. Phys., [4], 10, 360, 1903.
2. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Линшиц, ДАН, 99, 113, 1954.
3. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Линшиц, ДАН, 100, 737, 1955.
4. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Линшиц, Журн. физ. химии, 29, 547, 1955.
5. J. S. Anderson, K. Saddington, Journ. Chem. Soc. London, Sup., 381, 1949.
6. J. H. Wang, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 510, 1951.
7. H. E. Burkell, J. N. Sprinks, Can. Journ. Chem., 30, 311, 1952.
8. R. E. Hoffman, Journ. Chem. Phys., 20, 1567, 1952.
9. J. Kuusinen, Ann. d. Phys., 5, 24, 447, 1935.

10. O. Lamm, Journ. Phys. Colloid Chem., 51, 1063, 1947.
11. G. S. Hartley, J. Crank, Trans. Farad. Soc., 45, 801, 1949.
12. W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids and Gases, New York, 1952.
13. А. Уорсинг, Д. Геффнер, Методы обработки экпериментальных данны ИИЛ, М., 1953.
14. L. Onsager, Ann. New York Acad. Scien. 46, Art. 5, 241, 1945.
15. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давл ниях, ГХИ, М.—Л., 1952.
16. A. Einstein, Ann. d. Phys., [4], 17, 549, 1905.
17. G. S. Hartley, Trans. Farad. Soc., 27, 10, 1931.
18. L. Onsager, R. M. Fuoss, Journ. Phys. Chem., 36, 2689, 1932.
19. J. W. Gibbs, The collected works, vol. 1. Thermodynamics, New York, 193
20. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, Гостехтеоретиздат, М.—Л., 195
21. J. Prigogine, Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles. Liè 1947.
22. S. R. de Groot, Thermodynamics of Irreversible Processes, Amsterdam, 195
23. К. Денбиг, Термодинамика стационарных необратимых процессов, ИИЛ М., 1954.
24. L. D. Roberts, J. E. Mayer, Journ. Chem. Phys., 9, 352, 1941.
25. F. Kohler, Monatschefte f. Chem., 82, 913, 1951.
26. J. D' Ans, E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin, 1943.
27. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, М., 195
28. Я. Д. Зельвенский, С. Ю. Герчикова, Труды ГИАП, вып. II, 14 1953.
29. Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 22, 53, 1948, 23, 428, 1949.
30. Э. А. Айказян, А. И. Федорова, ДАН, 86, 1137, 1952.
31. G. Hüfner, Zs. phys. Chem., 27, 236, 1898.
32. F. Voigtländer, Zs. phys. Chem., 3, 316, 1889.
33. Г. Пиаджио, Интегрирование дифференциальных уравнений, ГТТИ, М.—Л 1933.
34. T. Karman, Zs. angew. Math. u. Mech., 1, 244, 1921.
35. W. G. Cochran, Proc. Cambr. Phil. Soc., 30, 365, 1934.
36. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химическо кинетике, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947.

ЧИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ СТЕАРАТА КОБАЛЬТА

Е. Т. Денисов и Н. М. Эмануэль

Изучение катализа солями металлов переменной валентности в реакциях кисления углеводородов представляет значительный интерес с точки зрения создания научных основ окислительной переработки нефтяных углеводородов в важные кислородсодержащие продукты. Как известно, в настоящее время ряд катализаторов такого типа применяется при переработке идких углеводородов в карбоновые кислоты. Кроме того, для теории химического процесса существенно выяснить, каков механизм воздействия соединений металлов переменной валентности на такую сложную цепную разветвленную реакцию, какой является реакция окисления углеводородов кислородом воздуха.

Для большинства работ, посвященных этому вопросу [1—3], характерен дин весьма существенный недостаток, а именно — изучение хода процесса кисления основывалось только на данных по поглощению кислорода. При том можно было получить представление лишь о суммарной скорости окисления. Химизм процесса и, в частности, вопрос о том, изменяет ли катализатор состав продуктов окисления при этом, естественно, оставался невыясненным.

Поэтому попытки построить механизм катализа, основываясь только а кинетических данных по поглощению кислорода, не могли привести однозначным выводам, особенно, принимая во внимание большую сложность процесса окисления углеводородов.

Наконец, в последнее время было обращено внимание еще на одно важное обстоятельство, заставляющее по-новому рассматривать вопрос о механизме действия катализаторов интересующего нас типа в цепных реакциях кисления.

В работах В. К. Цысковского [4] и Д. Г. Кнорре, З. М. Майзус и М. Эмануэля [5] было показано, что роль катализатора — соли металла переменной валентности — сводится лишь к инициированию реакции окисления в начальный период ее развития, после чего катализатор выпадает осадок и не оказывает решающего влияния на ее дальнейший ход. В особенно показательной форме этот вывод подтверждается опытами по изучению развития процесса окисления после удаления осадка катализатора льтрованием [6]. Таким образом мы имеем дело с последовательностью кроскопических стадий в цепных реакциях, важность изучения которых последнее время подчеркивается в работах одного из нас [7].

Факт стадийного протекания катализированного окисления углеводоров по-новому ставит вопрос об изучении механизма катализа и указывает недостаточность тех работ, где механизм катализа предполагался неизменным от начала и до конца реакции. Одновременно эти результаты открывают возможность управления реакцией окисления путем различных здействий на последовательные макроскопические стадии по ходу процесса окисления [8].

В настоящей работе были изучены кинетические закономерности катализированного окисления нафтеновых углеводородов на примере циклоксана. В качестве катализатора был взят стеарат кобальта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика. Окисление проводилось в автоклавной установке с автоматич ской регулировкой температуры и скорости продувания воздуха, снабженной пипе кой для отбора проб и приспособлением для введ ния различных веществ в автокла по ходу реакции [9]. В каждом опыте в автоклав объемом около 400 *см* загружало 200 *мл* циклогексана. Окисление проводилось воздухом, несколько обогащенны кислородом (равномолекулярная смесь азота и кислорода), со скоростью продуван 27 *л/час* при температурах 115—130° С и давлении 30 *атм*. Катализатор — стеар кобальта — предварительно раст рялся в циклогексане при нагревании вводился в автоклав в момент достиж ния температуры реакции. По хо реакции брались отборы проб и анал зировались на содержание кобальта продуктов реакции: циклогексанон циклогексанола, гидроперекиси цикл гексила, кислот, а в отдельных случа также и эфиров.

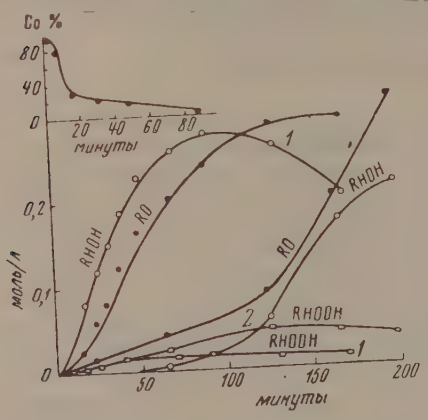


Рис. 1. Окисление циклогексана при 130° и давлении 30 *атм*. *1* — в присутствии 0,06 мол.% стеарата кобальта; *2* — без добавки стеарата кобальта. Вверху показано изменение концентрации растворенного кобальта в процентах от его общего содержания в окисляющемся циклогексане

Содержание кобальта определяло колориметрически по интенсивно голубой окраски комплекса Co(SCN в растворе ацетона [10]. Если кобал частично находился в трехвалентн состоянии, то его предварительно пере дили в двухвалентное состояние. Цик гексанон анализировался по гидрокс аминовому методу [11], циклогек нол определялся при помощи 3,5-ди тробензоилхлорида [12], содержан гидроперекиси циклогексила находил иодометрически.

Стеарат кобальта получался описанной в литературе методике [1 Полученный осадок стеарата кобал сушился сначала на воздухе, а затем вакуумной печи при температуре 120 140° С. Высушенный таким образ стеарат кобальта имеет бурую окраску и растворяется в циклогексане при нагре нии, образуя раствор красного цвета. При охлаждении такой раствор застудневает случае совершенно чистого стеарата кобальта, но если для получения катализат применять стеариновую кислоту с примесью кислот изостроения, то застыван раствора не наблюдается даже при довольно высоких концентрациях раство Кинетика окисления циклогексана с таким катализатором существенно не отличает от кинетики реакции с чистым стеаратом кобальта. Поэтому мы проводили бо шинство опытов именно с этим, хорошо растворимым катализатором.

Исследование раствора этого катализатора в циклогексане методами центри гирования, ультрамикроскопии и нефелометрии показало, что мы имеем дело с исти ным, а не коллоидным раствором. Таким образом, в начальный период реакции имеем дело с гомогенным действием стеарата кобальта.

Кинетические характеристики реакции ок сления циклогексана в присутствии стеар та кобальта. При катализированном окислении циклогексана, т же как и при некатализированном [14], образуются те же самые продукт а именно: циклогексанон, циклогексанол, гидроперекись циклогексил адипиновая кислота, эфиры, альдегиды. На рис. 1 показаны кинетическ кривые продуктов реакции для катализированного (концентрация кобал 0,06 мол. %) и некатализированного окисления. Обращают на себя вним ние следующие кинетические особенности катализированной реакции:

1. Практически полное отсутствие периода индукции.
2. Более низкая концентрация гидроперекиси в ходе реакции.
3. В начальный период реакции отношение спирт/кетон больше, ч в некатализированном окислении.

Таким образом катализатор обеспечивает с самого начала протекан реакции большую скорость и изменяет соотношение между продукта реакции.

Качественный анализ на альдегиды при помощи фуксинсернистого раствора показал, что альдегиды (повидимому, это полуальдегид адипиновой кислоты, образующийся при окислении циклогексанона [15]), появляются в заметных концентрациях не сразу, а через 5—10 мин. после начала реакции. При катализированном окислении альдегиды образуются в заметно больших концентрациях, чем при некатализированном.

Скорость поглощения кислорода, характеризующая суммарное протекание процесса (рис. 2), для катализированного окисления имеет явно выраженный максимум, после чего она быстро уменьшается и становится даже меньше, чем постоянная скорость окисления для некатализированной реакции. Это резкое падение скорости в катализированном окислении нельзя объяснить выгоранием углеводорода, так как в смеси к этому моменту времени остается еще около 80% непрореагировавшего циклогексана. Таким образом, в присутствии катализатора резкое ускорение в начале реакции очень скоро сменяется резким торможением процесса окисления. Опыты при разных температурах (рис. 3)

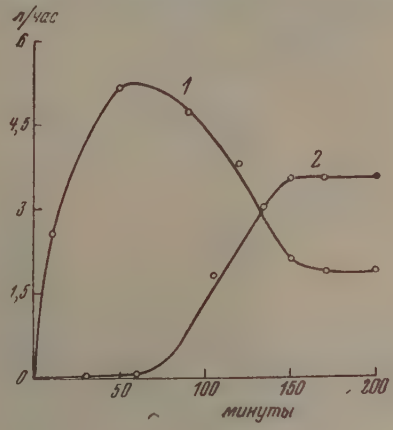


Рис. 2. Скорость поглощения кислорода. *1* — в катализированном окислении стеаратом кобальта (0,06 мол.%) и *2* — в некатализированном окислении циклогексана при 130° и 30 *атм*

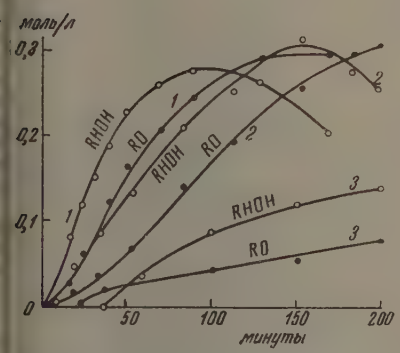


Рис. 3. Кинетические кривые продуктов окисления циклогексана при давлении 30 *атм* и 0,06 мол.% стеарата кобальта и температурах: *1*—130°; *2*—124°; *3*—115°

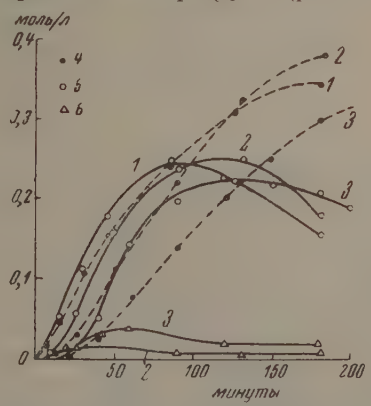


Рис. 4. Окисление циклогексана при 130°, 30 *атм* и концентрациях стеарата кобальта: *1*—0,06 мол.%; *2*—0,006 мол.% и *3*—0,00023 мол.%; *4* обозначает кетон; *5* — спирт; *6* — перекись

оказывают, что с понижением температуры на кинетических кривых выявляется период индукции и изменяется их тип.

Была изучена зависимость кинетики реакции от концентрации катализатора. На рис. 4 показаны результаты трех опытов, отличающихся различными концентрациями катализатора. В табл. 1 приведены числовые значения периодов индукции в этих опытах и скоростей образования циклогексанона и циклогексанола при достижении последними концентрации 0,1 *моль/л*. Периоды индукции, приведенные в таблице, выражены отрезками на оси времени, полученными при пересечении ее касательной к кинетиче-

ской кривой для спирта в точке максимальной скорости. Как видно из рис. 4 и из табл. 1, уменьшение концентрации катализатора приводит к заметному удлинению периода индукции, но мало меняет скорость образования кетона

Таблица 1

Концентрация катализатора в *ммоль/л*	Период индукции в мин.	Скорость образования кетона в *ммоль/л мин*	Скорость образования спирта в *ммоль/л мин*
6,70	3	4,0	5,0
3,35	5	3,0	5,0
0,65	13	3,0	4,7
0,026	30	2,3	4,8

и не меняет скорости образования спирта. Выше уже отмечалось, что катализатор меняет отношение спирт/кетон. Поэтому интересно проследить, как меняется это отношение с уменьшением концентрации катализатора. Эти данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ опыта	Концентрация стеарата кобальта, *ммоль/л*	Концентрация кетона, *моль/л* спирт/кетон			Среднее
		0,10	0,15	0,20	
1	0,00	0,37	0,40	0,47	0,41
2	0,00	0,70	0,82	0,85	0,79
3	0,0026	1,74	1,39	1,13	1,45
4	0,67	1,41	1,30	1,13	1,25
5	3,35	1,68	1,35	1,14	1,39
6	6,70	1,68	1,48	1,28	1,48
7	7,0	1,68	1,43	1,18	1,43

Как видно из табл. 2, отношение спирт/кетон практически не меняется изменением концентрации катализатора, но всегда в 2—4 раза больше величины этого отношения в опытах без катализатора. Различие в отношении спирт/кетон между опытами № 1 и 2 объясняется тем, что последний проводился в автоклаве после ряда опытов с катализатором и следы кобальта изменили соотношение продуктов реакции.

Изложенные выше результаты говорят о том, что катализатор выполняет в реакции двоякую роль: во-первых, инициирует реакцию окисления в самом ее начале; во-вторых, «управляет» идущей реакцией, т. е. обеспечивает определенное соотношение между продуктами и скоростью их образования. В то время как инициирование реакции требует значительной концентрации катализатора и с ее уменьшением замедляется, для управления реакцией достаточно очень небольшой концентрации кобальта.

Изменение состояния катализатора по ходу реакции окисления циклогексана. В наших опытах катализатор — стеарат кобальта в виде раствора его в циклогексане — вводился в автоклав в тот момент, когда автоклав вместе с находившимся в нем циклогексаном нагревался до температуры опыта. Немедленно после ввода катализатора происходит переход кобальта из двухвалентного состояния в трехвалентное, что хорошо заметно по зеленой окраске проб реагирующей смеси. Иодометрический анализ показывает, что при концентрациях катализатора 5—1 *ммоль/л* кобальт переходит в трехвалентное состояние на 50—70%, при концентрациях 0,5 *ммоль/л* и меньше переходит полностью (при температуре 130° и давлении 30 *атм*). При дальнейшем протекании реакции концентрация трехвалентного кобальта начинает умень-

ться, и через час после начала реакции он полностью переходит в двух-лентное состояние. Кинетическая кривая трехвалентного кобальта, лученная, при помощи иодометрического анализа с учетом перекисей, казана на рис. 5.В момент быстрого восстановления трехвалентного ко-льта в двухвалентное состояние (на 5—10 мин. реакции) в пробах обна-живаются альдегиды. Это дает основание считать, что именно их появле-е и накопление в реагирующей смеси при-дит к восстановлению трехвалентного ко-льта.

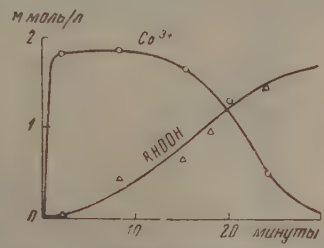
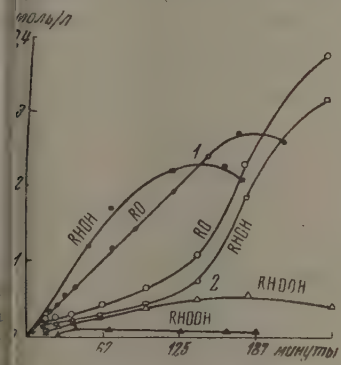


Рис. 5. Кинетические кривые Co и перекиси в опыте при 124°, 30 *атм* и концентрации Co 3 *ммоль/л*

Наряду с валентными изменениями про-ходит и также изменение агрегатного состоя-я катализатора. В начале реакции катали-тор находится в растворенном состоянии, по мере накопления в системе адипино-й кислоты наблюдается выпадение его в адок. В одном из опытов был определен вивалентный вес осадка, оказавшийся рав-м 228 *г*. Затем был найден эквивалентный с осадка адипата кобальта, полученного при ивании растворов адипиновой кислоты и еарата кобальта в циклогексане, который азался равным 220 *г*. Таким образом в реакции катализатор выпадает виде адипата кобальта. Изменение содержания растворенного кобальта в реагирующей системе (независимо от валентного состояния) показано на рис. 7.



ис. 6. Окисление циклогексана и 130°, 30 *атм* и 0,05 мол.% еарата кобальта. *1* — опыт без аления катализатора; *2* — опыт удалением катализатора на 15-й минуте реакции

Роль катализатора после прохождения начальной макроскопической стадии. Для выяснения роли кобальта в реакции после выпадения значительной его части в осадок были поставлены следующие опы-ты. Реагирующая смесь в определенный момент реакции охлаждалась, выпавший в осадок катализатор отфильтровывался, а фильтрат подвергался дальнейшему окис-лению. Специальными опытами с охлаж-дением реагирующей смеси без удаления ката-лизатора было показано, что такая «закал-ка» не влияет на дальнейший ход процесса окисления. На рис. 6 показаны изменения кинетических кривых для основных про-дуктов реакции после удаления катализа-тора из зоны реакции через 15 мин. после начала окисления. Как видно из этого исунка, удаление катализатора приводит к изменению как скорости про-есса, так и соотношения между продуктами реакции.

Кинетические кривые приобретают автокаталитический характер, оотношение между продуктами реакции становится характерным для не-тализированного окисления. Следовательно, удаление катализатора при-дит к переходу процесса окисления от катализированного режима к катализированному. В данном случае не наблюдается химического после-йствия катализатора после его удаления, подобно тому, как это было опи-но в работе Л. С. Вартанян, Д. Г. Кнорре, З. М. Майзус и одного из нас [6].

Удаление катализатора на более глубоких стадиях окисления также иводит к замедлению реакции (рис. 7) и изменению соотношения продук-в окисления. Однако чем больше глубина реакции, на которой произво-ится удаление катализатора, тем меньше получается излом на кинетиче-ких кривых продуктов реакции (кривая *1* на рис. 7). Объясняется это тем,

что чем больше глубина реакции, тем меньше концентрация растворенно катализатора (кривая *2*, рис. 7), а также тем, что в присутствии больш количеств продуктов окисления с заметной скоростью идет автоокислен циклогексана.

Опыты с частичным удалением катализатора из реакции (рис. 8) показа ли, что для проведения реакции по катализированному режиму после осу ществления начальной макроскопической стадии достаточно небольшо концентрации солей кобальта. На пример, удаление на 35-й минуте п ловины первоначально введенно кобальта не меняет кинетическо кривой образования циклогекса нона (кривая *4*). Удаление 80% первоначально введенного колич ства катализатора также не при водит к излому кинетической кр вой кетона, и только после удал ния 96% введенного вначале кат лизатора происходит излом на ки нетической кривой кетона. Для то го чтобы проверить, не влияют л на реакцию следы катализатора остающиеся в реакционной смес после фильтрования, или те пр дукты, которые образуются в ход катализированного окисления, н не определялись и не учитывалис нами, был поставлен опыт с ис кусственной смесью. Состав это смеси соответствовал составу пр дуктов в опыте с катализатор при выгрузке последнего на 35-

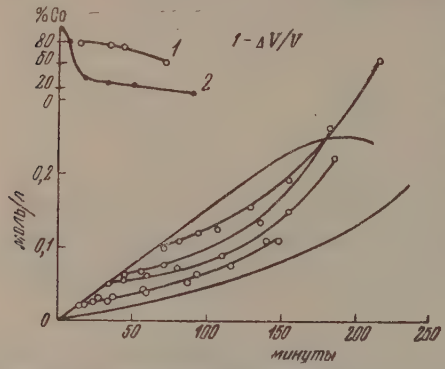


Рис. 7. Кинетические кривые кетона в опытах с удалением катализатора в различные моменты реакции. Для сравнения без точек проведена кинетическая кривая кетона в опыте без выгрузки катализатора. Вверху: *1* — изменение замедления скорости образования кетона после выгрузки в процентах; *2* — изменение содержания растворенного кобальта в реакции по ее ходу в процентах от его общего содержания

минуте. Результаты опытов с удалением катализатора и с искусственной смесью сопоставлены на рис. 9. Совпадение кинетических кривы говорит о том, что после удаления катализатора скорость реакции и соо ношение между продуктами определяются исключительно составом пр дуктов окисления в углеводороде.

Интересной особенностью опытов с выгрузкой катализатора являетс то, что предельная концентрация циклогексанона в них резко повышаетс и становится больше предельной концентрации кетона как в катализир ванном, так и в некатализированном окислении. Этот факт указывает н возможность окисления циклогексана преимущественно в циклогексано когда концентрации других продуктов окисления сравнительно малы. Ка уже отмечалось, временное охлаждение реагирующей смеси не меняет за кономерностей протекания ее дальнейшего окисления. Иная кар тина получается в том случае, если выпавший в реакции осадок адипат кобальта добавить в свежий циклогексан и провести окисление (рис. 10 В этом случае окисление приобретает автокаталитический характер, н состав продуктов в нем характерен для катализированного окисления. Сл довательно, адипат кобальта, растворимость которого в циклогексан мала, не может обеспечить инициирования, которое создает растворимы стеарат кобальта. Однако он полностью обеспечивает соотношение межд продуктами реакции, свойственное катализированному окислению. Вм сте с тем введение в реагирующую смесь на 40-й минуте новой порции ката лизатора не влияет на ход дальнейшего окисления. Не наблюдается пр этом и перехода кобальта в состояние высшей валентности. Этого результат можно было ожидать, так как имеющаяся в смеси адипиновая кислота увс дит добавляемый катализатор в осадок.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных данных можно сделать ряд выводов об особенностях ка-лиза солями кобальта и о роли катализатора в реакции окисления цикло-ксана. Опыты с различными концентрациями катализатора (рис. 4), частичным удалением катализатора из реагирующей смеси (рис. 7) и ыт с адипатом кобальта в качестве катализатора (рис. 10) показывают, о реакция в начальный период очень чувствительна к количеству вводи-ого катализатора и к его состоянию. ачальный период реакции, в котором атализатор полностью находится в створе и претерпевает цикл валент-ых превращений, играет особую роль процессе катализированного окисле-ия. Основная роль катализатора в на-льный период реакции заключается в нициировании процесса окисления. тсутствие этой начальной инициирую-ей стадии в опыте с адипатом кобальта иводит к автокаталитическому харак-ру окисления. Таким образом началь-я макроскопическая стадия в суммар-м процессе окисления циклогексана рает роль индуцирующей стадии, что впадает также с выводами работы [5].

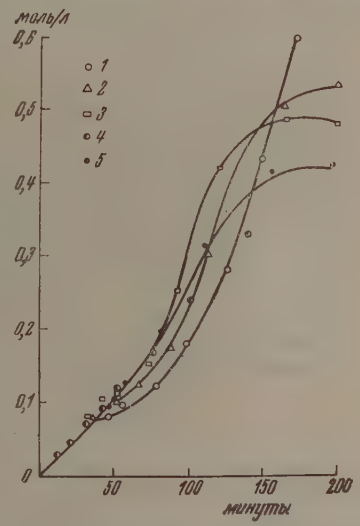


Рис. 8. Кинетические кривые кетона в опытах при 130° и 30 *атм* и 0,06 мол.% стеарата кобальта с удалением различных порций катализатора из реакции на 30—35 мин. *1* — полное удаление катализатора; *2* — удаление 96% катализатора; *3* — удаление 85% катализатора; *4* — удаление 50% катализатора; *5* — опыт с перерывом без удаления катализатора

В подавляющем большинстве работ изучению катализа металлами пере-нной валентности в цепных реакциях аспад перекисей, окисление органи-ских и неорганических соединений) ыты проводились в водных и уксусно-слых растворах. Соли металлов в ких растворах хорошо диссоциируют, в этих условиях изучался катализ нами металлов Совсем иные условия и имеем при окислении углеводоро-в, особенно в начальный период реак-и, когда среда практически неполяр-. В такой среде соли тяжелых металлов и таких кислот, как стеариновая, еиновая и т. д., практически не будут диссоциировать на ионы. В пользу ого говорит следующий факт. Как известно, ион трехвалентного кобаль-— сильный окислитель и в водных растворах при комнатной темпера-ре быстро окисляет различные органические соединения [16]. Однако хвалентный кобальт, образующийся в реакции, при комнатной темпера-ре устойчив в растворе циклогексана и заметно не восстанавливается, смотря на присутствие легко окисляющихся кетона и спирта. Такая ертность трехвалентного кобальта, полученного из зоны реакции, го-рит о том, что он находится в молекулярном, а не ионизированном со-оянии. Данные по электропроводности стеаратов тяжелых металлов [17] бензоле также говорят о том, что они практически не диссоциированы глеводородах. Таким образом для начального периода окисления угле-дородов, повидимому, правильнее говорить не об индукции ионами пе-менной валентности, а об индукции молекулами солей металлов пере-нной валентности и карбоновых кислот.

Опыты с удалением катализатора из реакции показывают, что соли альта и после стадии инициирования принимают участие в реакции оки-ения циклогексана, частично оставаясь в растворе. Катализатор играет якую роль в идущей реакции: во-первых, поддерживает характерное

для катализированного окисления соотношение продуктов в реакции; в вторых, обеспечивает должную скорость окисления. Для поддержани катализированного режима окисления необходимы гораздо меньшие ко центрации катализатора, нежели для его инициирования. Следовательн механизм индуцирования реакции окисления и механизм катализа уж развившейся реакции отличаются друг от друга.

Иной результат был получен при изучении катализированного окисл ния н-декана [6]. Удаление из зоны реакции выпавшего в осадок кобаль

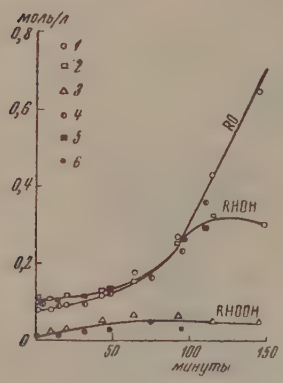


Рис. 9

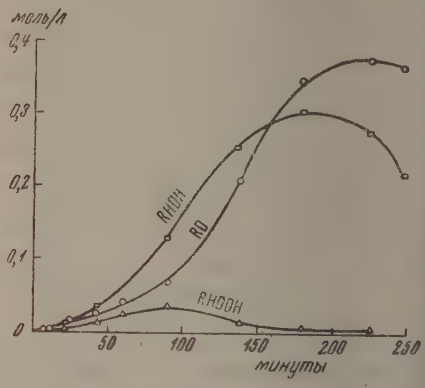


Рис. 10

Рис. 9. Опыт с перерывом и удалением катализатора. *1* — циклогексанон; *2* — цик гексанол; *3* — гидроперекись циклогексила и опыт с искусственной смесью того состава; *4* — циклогексанон; *5* — циклогексанол; *6* — гидроперекись циклогекси

Рис. 10. Опыт с добавкой в циклогексан адипата кобальта 0,055 мол.% при 132° 30 *атм*

не меняет существенно кинетики окисления декана. Скорость образов ния продуктов остается прежней, и резко возрастает только концентраци перекисей. Таким образом при окислении н-декана катализатор пос выпадения его в осадок не оказывает на реакцию катализирующего де ствия. Это различие в окислении циклогексана и н-декана может быть об яснено следующим образом. Как показали опыты с частичным удалени катализатора из среды окисляющегося циклогексана, существует мин мальная концентрация катализатора, присутствие которой обеспечива протекание реакции по катализированному режиму. Растворимость ад пата кобальта в условиях идущей реакции лежит гораздо выше эт минимальной концентрации. Поэтому выпадение части катализатора в ос док в условиях реакции не сказывается практически на дальнейшем ходе. Но удаление катализатора после охлаждения реагирующей сме приводит к тому, что концентрация делается гораздо меньше, чем мин мальная катализирующая концентрация, и реакция при повторном проведении идет по некатализированному режиму.

При окислении декана растворимость солей кобальта и образующих жирных кислот уже в условиях реакции лежит ниже минимальной ка лизирующей концентрации, и катализатор, выпав в осадок, не катализ рует реакции. Распад перекисей осуществляется гетерогенно. Поэто удаление осадка катализатора и сказывается только на концентрации перекисей, но не влияет практически на реакцию в целом. Таким образ различие между катализированным окислением циклогексана и н-дека объясняется различным соотношением в этих реакциях между раствор мостью солей кобальта с образующимися кислотами и минимальной ка лизирующей концентрацией растворенного кобальта.

На более поздних временах реакции, когда концентрации циклогексанона и циклогексанола приближаются к максимуму, скорость окисления начинает резко падать и уменьшается до постоянной во всех опытах величины, гораздо меньшей, чем постоянная скорость некатализированного окисления в тех же условиях. Это падение скорости, как уже отмечалось, нельзя объяснить выгоранием углеводорода, так как оно в этот период невелико (10—20%). Падение скорости окисления говорит о том, что на более поздних временах реакции соли кобальта тормозят, а не ускоряют реакцию. Следовательно, присутствие солей кобальта на стадии глубокого окисления нежелательно. Таким образом роль кобальта меняется по мере протекания реакции окисления циклогексана. В самом начале реакции стеарат кобальта индуцирует быстрое окисление циклогексана, затем индукция меняется катализом процесса окисления, причем ускоряющее действие катализатора постепенно ослабевает. При достижении значительной глубины реакции (10—20%) соли кобальта тормозят реакцию. Теоретически металл переменной валентности в виде той или иной его соли потенциально обладает способностью облегчать как появление свободных радикалов, так и их гибель. В катализированной кобальтом реакции окисления циклогексана вначале преобладает функция инициирования свободных радикалов, а на значительной глубине окисления — функция их гибели. Как показало изучение некатализированного окисления циклогексана [18], концентрация циклогексанона достигает в реакции предельного значения. Такую же картину мы наблюдаем и в катализированном окислении. Величина этого значения при температуре 130° не превышает 3—4 мол.% как для катализированного, так и для некатализированного окисления. Вопрос о получении больших выходов кетона в реакции упирается в необходимость повысить этот предел, имеющий кинетическую природу [18]. Это можно сделать, повышая температуру окисления, но при этом наряду с увеличением концентрации кетона растут концентрации спирта, адипиновой кислоты и эфиров. Иная картина получается после удаления катализатора из реагирующей смеси. В этом случае предельная концентрация кетона значительно повышается, достигая 8 мол. %, в то время как концентрация спирта уменьшается, а количество адипиновой кислоты невелико. Следовательно, удаление катализатора из зоны реакции приводит к тому, что окисление после этого идет преимущественно в циклогексанон. Таким образом в данном случае мы имеем дело с характерным примером управления реакцией путем воздействия на процесс на различных стадиях его развития.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика окисления циклогексана в присутствии стеарата кобальта. Показано, что в начальный момент реакции протекает макроскопическая стадия, продукты которой ускоряют дальнейший процесс окисления циклогексана.

2. Установлено, что небольшие количества катализатора, остающиеся в растворе после прохождения начальной макроскопической стадии, обеспечивают соотношение между продуктами и скорость процесса, характерные для катализированного окисления.

3. Показано, что на больших глубинах окисления соли двухвалентного кобальта начинают играть роль отрицательного катализатора.

4. Удаление солей кобальта из зоны реакции приводит к тому, что окисление идет преимущественно в циклогексанон, предельная концентрация которого в реакции заметно повышается по сравнению с катализированной и некатализированной реакциями.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 3.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. P. George, A. Robertson, Trans. Farad. Soc., **42**, 217, 1946.
2. J. P. Wibaut, A. Strong, Proc. Kon. Ned. Akad. Weten., **54B**, 102, 195
3. J. H. T. Brook, J. B. Mattews, Discuss. Farad. Soc., **10**, 298, 1951.
4. В. К. Цысковский, Получение искусственных кислот окислением кер синовых фракций, Гостоптехиздат, Л., 1954.
5. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, Журн. физ. хим **29**, 710, 1955.
6. Л. Г. Вартанян, Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэл Журн. физ. химии, **30**, 665, 1956.
7. Н. М. Эмануэль, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционн способности, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 117.
8. Н. М. Эмануэль, Уч. зап. МГУ, **174**, 101, 1955.
9. И. В. Березин, Кандидатская диссертация, МГУ, 1953.
10. R. E. Kitson, Anal. Chem., **22**, 664, 1950.
11. D. M. Smith, J. Mitchel, Anal. Chem., **22**, 750, 1950.
12. И. В. Березин, ДАН, **99**, 563, 1954.
13. A. E. Koenig, Journ. Amer. Chem. Soc., **36**, 951, 1914.
14. И. В. Березин и Е. Т. Денисов, ДАН, **97**, 273, 1954.
15. W. Pritzkow, Ber., **87**, 1668, 1954.
16. C. Bawn, A. White, Journ. Chem. Soc., 331, 1951.
17. L. Kahlenberg, Journ. Phys. Chem., **6**, 1, 1902.
18. И. В. Березин, Е. Т. Денисов и Н. М. Эмануэль, Вопросы х мической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М 1955, стр. 273.

АТОДНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ОРИЕНТАЦИИ И СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИТОВ ЭЛЕКТРОДА

I. ВОССТАНОВЛЕНИЕ КИСЛОРОДА НА ОЛОВЕ

В. Н. Никулин и С. М. Кочергин

Катодное восстановление кислорода на ряде металлов было изучено . Д. Томашевым [1], Делахеем [2] и другими авторами [3—5]. В указан-ых исследованиях основное внимание было уделено выяснению роли ироды металла, и почти не затрагивался вопрос о роли кристалличе-ой структуры электрода. Однако имеется статочно фактов, которые убедительно по-азывают, что течение реакции зависит не лько от природы металла, но и от его руктуры [6—11].

В настоящем сообщении приводятся не-оторые результаты опытов восстановления слорода на трех различных структурах исталлитов олова без наложения напряже-я от внешнего источника тока. В качестве итерия влияния структуры электрода на акцию восстановления была взята скорость менения концентрации кислорода в элек-олите. Для определения концентрации створенного кислорода был выбран поляро-афический метод.

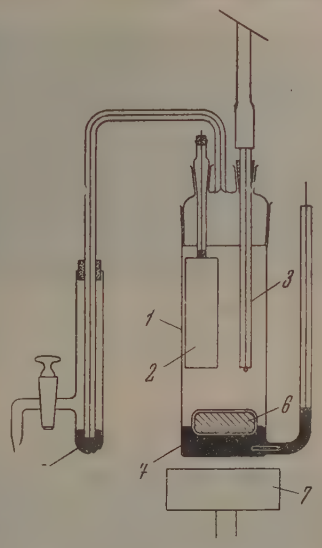


Рис. 1. *1* — стеклянная электролитическая ячейка; *2* — испытуемый электрод; *3*—ртутный капельный электрод; *4* — анодная ртуть; *5* — ртутный затвор; *6*— стеклянная ампула с магнитом; *7* — магнит мешалки

Опыты проводились в термостате при темпера-ре 25±0,1° С в стеклянной электролитической ейке, содержащей 40 *мл* электролита (рис. 1). нструкция ячейки обеспечивала хорошую герме-ность при проведении эксперимента. В качестве ектролита использовался раствор фосфатного фера (pH =6,9). Испытуемые электроды имели змеры 4,8×1,5 *см*, рабочая часть 3 × 1,5 *см*. Не-бочая поверхность изолировалась слоем поли-ризованного бакелитового лака, который сверху крывался тонким слоем парафина. Для переме-вания раствора применялась магнитная мешалка остоянным числом оборотов, равным 160 об./мин. ределения концентрации кислорода выполнялись полярографе системы Гейровского (большая мо-ь). Ртуть для полярографических измерений после обычной очистки была дважды пе-нана в вакууме. Все растворы готовились из перекристаллизированных реактивов рки «х. ч.» на дважды дестиллированной воде. Оловянные электроды готовились едующим образом. Из химически чистого олова отливались плитки, из которых вы-тивались пластинки соответствующего размера. Пластинки шлифовались шкур-й и тщательно полировались до зеркального блеска. Из приготовленных таким разом пластинок отбиралась серия образцов, которые обезжиривались и трави-ь в специальном растворе [12]. После травления, промывки и высушивания образ-рентгенографировались и проверялась их микроструктура.

Типичная микроструктура и рентгенограмма литых электродов пока-ны на рис. 2 и 3.

Электроды с упорядоченной ориентацией кристаллитов получались п тем электролитического осаждения олова на оловянные пластинки сернокислого электролита [13]. При подобранном режиме электроли получались образцы с текстурой (101). Типичная микроструктура и рен генограмма этих образцов показаны на рис. 4 и 5. При другом режи электролиза получались образцы с текстурой (211), микроструктура рентгенограмма показаны на рис. 6 и 7.

Опыты проводились следующим образом. В электролитическую яче ку наливалось строго определенное количество ртути, которая выполня

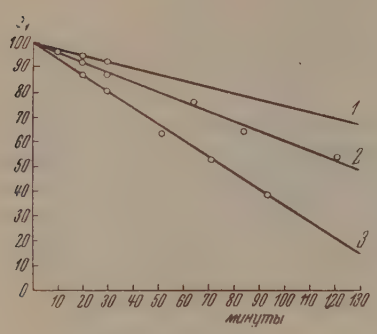


Рис. 8

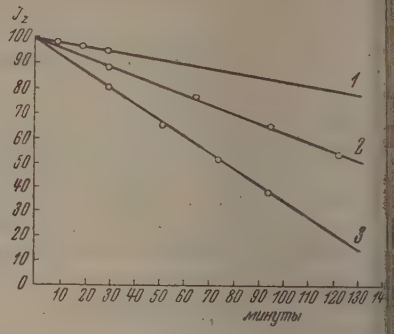


Рис. 9

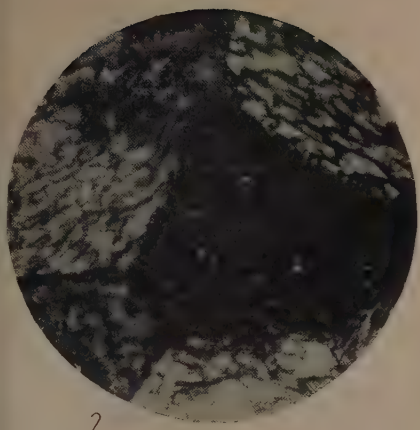
Рис. 8. Скорость восстановления кислорода по первой волне $J_1 = [H_t^1 : H_0^1] \times 1$ где H_t^1 — высота первой волны в данный момент времени, H_0^1 — высота первой вол в начальный момент времени. Sn : поляризующий ток $i = 0$; *1* — ось текстуры (10 *2* — текстуры нет ;*3* — ось текстуры (211)

Рис. 9. Скорость восстановления кислорода по второй волне. $J_2 = [H_t^2 : H_0^2] \times 1$ где H_t^2 — высота второй волны в данный момент времени; H_0^2 — высота второй вол в начальный момент. Sn—поляризующий ток $i = 0{,}1$; *1* — ось текстуры (101); *2* — т стуры нет; *3* — ось текстуры (211)

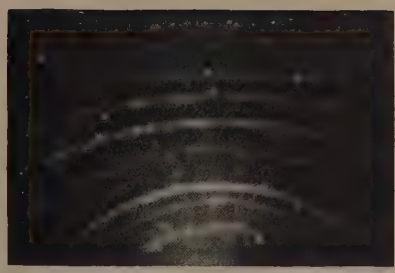
роль анода при полярографических измерениях. Затем ячейка заполняла электролитом при закрытой крышке, в которую был вмонтирован испыту мый электрод. Для подавления кислородного максимума в электрол добавлялась одна капля спиртового раствора метилового красного. В с ответствующий шлиф вставлялся ртутный капельный электрод, и т же снималась полярограмма для измерения начальной концентрации ки лорода, которая предварительно была определена по методу Винклер Среднее значение концентрации растворенного кислорода было рав 10,2 *мг/л*. После этого пускалась в работу магнитная мешалка, и через опр деленные промежутки времени производилось снятие полярограмм (при в ключенной мешалке). Для сокращения времени измерения обычно сним лась не вся полярограмма, а лишь одна точка при определенном значен потенциала, соответственно для первой и второй волны. Значения пото циалов, при которых измерялись высоты волн и положение нулевой лини устанавливались из предварительных опытов.

Восстановление кислорода на ртутном капельном электроде дает д полярографических волны. В наших условиях первая волна соответству восстановлению кислорода до перекиси водорода, вторая — обусловле восстановлением до воды. Высоты обеих волн пропорциональны концен рации растворенного кислорода.

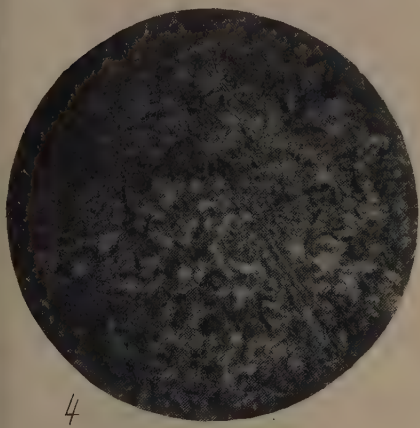
Результаты измерений высот волн для различных интервалов времен выраженные в процентах к первоначальным их значениям, дают величин пропорциональные процентному содержанию кислорода, растворенно



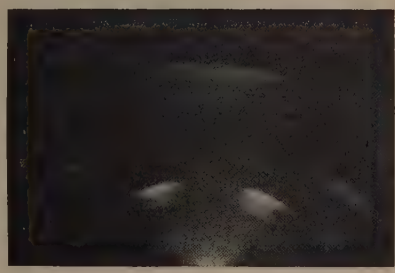
2



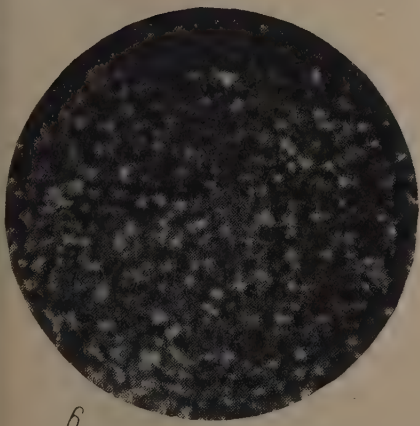
3



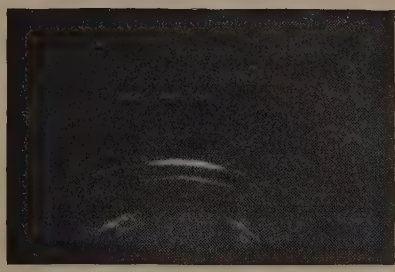
4



5



6



7

Рис. 2. Микроструктура литого электрода. × 660
Рис. 3. Рентгенограмма литого электрода
Рис. 4. Микроструктура электрода с текстурой (101). × 660
Рис. 5. Рентгенограмма электрода с текстурой (101)
Рис. 6. Микроструктура электрода с текстурой (211). × 660
Рис. 7. Рентгенограмма электрода с текстурой (211)

электролите. Для первой волны эти значения приведены на рис. 8, для торой волны — на рис. 9. Кривые на этих рисунках показывают скорость исходования кислорода в процентах по отношению к первоначальному о содержанию в электролите.

Сравнение кривых для различных структур олова показывает, что корость восстановления кислорода на разных структурах неодинакова. аибольшая скорость наблюдается на электроде с текстурой (211), мини-альная имеет место на электроде с текстурой (101). Скорость восстановле-ия на литом электроде занимает промежуточное положение.

ВЫВОДЫ

1. Проведены опыты восстановления кислорода на трех различных труктурах кристаллитов олова без наложения напряжения от внешнего точника тока.

2. Установлено, что скорость восстановления кислорода зависит от труктуры и ориентации кристаллитов электрода.

Химико-технологический институт
им. С. М. Кирова
Казань

Поступила
6.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, 1947.
. P. Delahay, Journ. Electrochem. Soc., 97, 198, 1950.
. А. И. Красильщиков, Труды Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953.
. В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова, ДАН, 84, 599, 1952.
. З. А. Иофа, Я. Б. Шемшелевич и Е. П. Андреева, Журн. физ. химии, 23, 828, 1949.
. С. А. Фокин, ЖРФ-ХО, 1, 33, 1869.
. Е. А. Parker, S. Swenn, Trans. Electrochem. Soc., 92, 343, 1947.
. С. З. Рогинский, И. И. Третьяков и А. Б. Шехтер, ДАН, 100, 487, 1955.
. Г. С. Воздвиженский, В. А. Дмитриев и Е. В. Ржевская, Журн. физ. химии, 29, 280, 1955.
. С. М. Кочергин, Усп. химии, 24, 779, 1955.
. А. А. Баландин, Юбилейный сборник, посвященный 30-летию Великой Октябрьской соц. революции, Изд-во АН СССР, ч. I, 1947.
. Н. С. Баррет, Структура металлов, Металлургиздат, 1948.
. Справочник по защитно-декоративным покрытиям, Машгиз, 1951.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Д. А. Петров и Б. А. Колачев

Электрические процессы в полупроводниках сильнейшим образом з висят от ничтожнейших количеств примесей и дефектов структуры. П этому получение материалов ультравысокой чистоты с совершенной стру турой является одной из важнейших, основных задач развития полупр водниковой техники.

Получение чистых веществ не является новой задачей для химии. Х мия давно знает многие методы получения чистых веществ, используя этих целях, например, процессы осаждения. При этом либо осаждают пр меси, сохраняя основное вещество в растворе, либо осаждают основн вещество, оставляя в растворе примеси.

Можно отделить примеси от основного вещества путем извлечения и другим веществом в жидкой фазе, не смешивающимся с основным веще ством.

Можно диспергировать вещество в твердом состоянии и применить з тем извлечение примесей растворителями, не взаимодействующими с о новным веществом, и т. д.

Широкое применение получили в химии процессы дестилляции, осн ванные на различии в распределении примесей между парообразной жидкой фазами вещества. Проводя этот процесс, вещество разделяют н фракции. При этом первая фракция представляет концентрат легких (ле колетучих) примесей в массе основного вещества, последняя — концен рат тяжелых (трудноиспаряемых) примесей. Средняя наиболее чиста фракция представляет очищенное вещество с меньшим содержанием те и других (т. е. легких и тяжелых) примесей. Повторение процесса дести ляции со средней фракцией приводит к получению еще более чистого ве щества и т. д.

Многократность процесса является основным содержанием технологи получения чистых веществ в химии.

Развитие германиевых и кремниевых полупроводниковых приборо вызвало к жизни еще один метод, вернее, весьма остроумное, легкоупра ляемое видоизменение давно известного в химии метода фракционир ванной перекристаллизации. Как и в случае дестилляции, методы получе ния чистых веществ через перекристаллизацию основаны на обычн резком изменении растворимости примесей в веществе при переходе ег из одного агрегатного состояния в другое.

Нет, следовательно, принципиальной разницы между процессами фрак ционированной дестилляции и фракционированной перекристаллизации Многое из первого процесса можно перенести на второй, и обратно.

Однако в методе фракционированной перекристаллизации есть и сво специфические особенности. Они вытекают из того, что в последнем случа речь идет о взаимодействии жидкой фазы вещества с твердой фазой, в отли чие от парообразной при дестилляции.

Не может быть и речи о том, чтобы ввести в этом случае соприкасаю щиеся фазы во взаимодействие на практически неограниченной поверхно сти раздела, как это легко осуществляется при фракционированной де стилляции. Напротив, здесь взаимодействие возможно только на весьма

граниченной поверхности раздела между растущим кристаллом и жидкостью.

Процессы диффузии в твердой фазе, в отличие от парообразной и жидкой фаз, протекают крайне медленно. К тому же, как сказано, взаимодействие между жидкой и кристаллической фазами ограничивается только поверхностью раздела фаз, фронтом кристаллизации.

Масса твердой фазы за фронтом кристаллизации может взаимодействовать с жидкой фазой только через посредство диффузии в твердой фазе. За время, в течение которого осуществляется процесс кристаллизации, диффузионные процессы могут распространиться только в пределах близлежащих тонких слоев. Поэтому растущий из расплава кристалл сохраняет тот же состав, который он получил при кристаллизации.

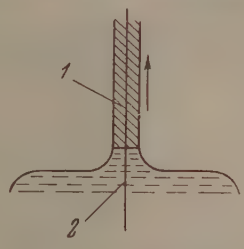


Рис. 1. Схема вытягивания кристаллов по методу Чохральского. *1* — твердая фаза; *2*—расплав

Так как в процессе кристаллизации составы жидкой и твердой фаз непрерывно изменяются, кристалл получается переменного состава. В верхней своей части он несет одни примеси, именно те, которые повышают температуру плавления основного вещества, в нижней части — примеси, понижающие эту температуру. Наиболее чистой от примесей получается средняя часть кристалла.

Как и продукты в случае дестилляции, полученный кристалл состоит из трех частей (фракций), из которых две отбрасываются, как представляющие концентрат примесей, а средняя, чистая фракция может быть использована для повторной перекристаллизации. Многократность процесса и в этом случае является основным содержанием технологии получения чистого вещества.

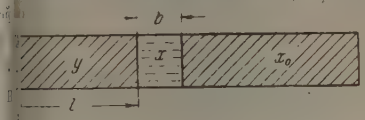


Рис. 2. Схема зонной перекристаллизации

В настоящее время общепризнано, что наиболее целесообразно использование процессов кристаллизации для получения чистых веществ в виде вытягивания слитка из расплава по Чохральскому и в виде так называемой зонной плавки или, правильнее, зонной перекристаллизации.

В том и другом методе или приеме процесс протекает таким образом, что образующийся из расплава кристалл (слиток) непрерывно по мере образования выводится из сферы взаимодействия с расплавом.

В методе Чохральского слиток по мере образования непрерывно вытягивается из расплава, так что фронт кристаллизации лежит обычно несколько выше уровня расплава (рис. 1). Сечение полученного слитка обычно значительно меньше сечения массы расплава.

В методе зонной перекристаллизации слиток непрерывно перемещается относительно неподвижной расплавленной зоны, тоже по существу вытягивается из расплава (рис. 2). Сечение получаемого слитка в этом случае одинаково с сечением расплава (если не считать изменения в плотности вещества при кристаллизации).

Принципиальное различие между двумя описанными приемами состоит в том, что при зонной плавке в расплав все время по мере образования слитка непрерывно поступают (справа на рис. 2) новые порции металла, питающие расплав в процессе его кристаллизации.

Можно, однако, также и процесс вытягивания осуществить с непрерывным питанием расплава для специальных целей, в частности для получения кристаллов постоянного состава, по длине [1].

Для оценки эффективности очистки тем и другим приемами пользуются так называемым коэффициентом распределения k, представляющим отношение содержания примеси в твердой фазе ($c_{тв}$) к содержанию примеси

в соприкасающемся с ней расплаве ($c_ж$), так что

$$k = \frac{c_{тв}}{c_ж}.$$

Для большинства практических целей можно принять эту величин постоянной.

Коэффициент распределения легко определить из диаграммы состо ния (рис. 3), если последняя известна для исследуемой системы вещество - примесь.

Из диаграммы же состояния, применяя метод графического интегр рования [2], можно вычислить распределение примеси вдоль вытянуто из расплава слитка.

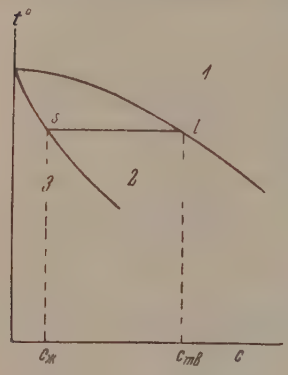


Рис. 3. К определению коэффициента распределения. *1* — область жидкости; *2* — область твердого раствора и жидкости; *3* — область твердого раствора

Для постоянного коэффициента распре ления используют для этой цели выражение (1)

$$y = kx_0(1 - m_{тв})^{k-1},$$

где y — содержание примеси в растущем кр сталле на фронте кристаллизации; x_0 — н чальный состав расплава; $m_{тв}$ — масса уж образовавшейся из расплава части слитка; k - коэффициент распределения.

Для зонной перекристаллизации (рис. используют для вычисления распределени примеси вдоль слитка выражение (2):

$$y = kx_0[1 - (1 - k)e^{-kl/b}],$$

где e — натуральное число; l —длина образова шейся части слитка; b -- длина расплавленн зоны.

Выражения (1) и (2) выведены при доп щениях, что

а) диффузия в твердой фазе практичес отсутствует;

б) диффузия в расплаве осуществляется нацело (допускается, следов тельно, что примесь распределена в расплаве в процессе кристаллизац равномерно по всему его объему).

Можно показать, используя выражения (1) и (2), что метод вытягиван является значительно более эффективным в отношении очистки металла примесей, чем зонная перекристаллизация.

Однако процесс очистки металла методом зонной перекристаллизац значительно более производителен по причинам, которых мы не буд касаться в настоящем сообщении, а отошлем читателя к материала имеющимся в недавней статье [2].

Допущение о полноте диффузии в жидкой фазе требует мгновенно перемещения оттесняемой на фронте кристаллизации примеси в глуби расплава, либо очень медленного проведения процесса кристаллизации. I то, ни другое на практике не осуществляется. Этот факт приводит на пра тике к результатам, которые требуют внимательного рассмотрени

Уже указывалось [1], что расплав в слое перед фронтом кристаллизац значительно обогащается вследствие неполноты диффузии примесями, о тесняемыми растущим кристаллом. Если процесс вытягивания слитка пр изводится недостаточно медленно, растущий кристалл захватывает изб точную примесь, которая распределяется в нем периодическими слоям легко обнаруживаемыми экспериментально.

Чем быстрее осуществляется процесс вытягивания, тем больше увл кается избыточной примеси, тем менее эффективной становится очист вещества. При больших скоростях (порядка 6 *мм/мин* и более) очист

актически не осуществляется вовсе, и кристалл получается того же сос-
ва, как исходный расплав.

На рис. 4 приведены кривые распределения примеси для разных скоро-
й вытягивания на примере алюминия с примесью меди. Кривая *9*
едставляет кривую распределения, вычисленную при допущениях, при-
ых при выводе выражения (1). Вблизи этой кривой лежат кривые для
ых скоростей, от 0,06 *мм/мин*. Но, уже начиная со скорости 3 *мм/мин*
ивая *2* на рис. 4), очистка становится неэффективной, поскольку содер-
ние примесей как в начале, так и в конце слитка оказывается практи-
ки одинаковым.

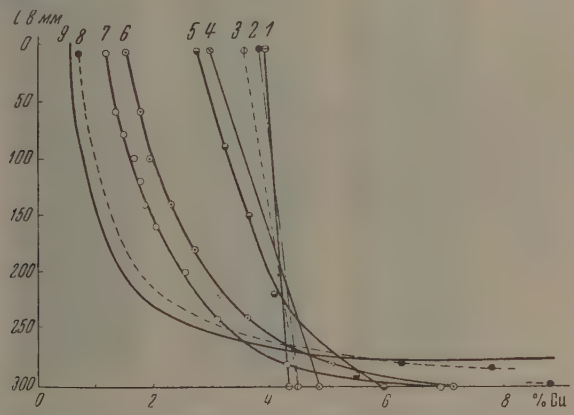


Рис. 4. Кривые распределения меди в алюминии в зависимости от скорости вытягивания. *1* — 6 *мм/мин*; *2—3 мм/мин*; 3—2 *мм/мин*; *4*—1 *мм/мин*; *5*—0,6 *мм/мин*; *6*—0,7 *мм/мин*; *7*—0,17 *мм/мин*; *8*—0,06 *мм/мин*; *9* — вычисленная кривая

На рис. 5 приведены кривые распределения примеси свинца в олове
и зонной перекристаллизации для разных скоростей перемещения зоны
ле одного прохода. На оси абсцисс отложена относительная длина,
которой понимается доля длины слитка. Также и в этом случае скоро-
выше 2,6 *мм/мин* оказываются неэффективными.

Периодические наслоения в слитке, возникающие при быстрых ско-
тях вытягивания, можно видеть из фотографии на рис. 6 на примере
оминия с примесью марганца. Наряду с поперечной слоистостью в кри-
лле обнаруживается также продольная полосчатость. Она получает
менее выраженный характер по мере понижения скорости вытягивания
с. 7) и, наконец, вовсе исчезает при скорости 0,06 *мм/мин*.

С этой полосчатостью связана так называемая субструктура, пред-
вляющая клетчатое строение кристалла (рис. 8). Размеры клеток или
зерен непрерывно увеличиваются по мере уменьшения скорости вытя-
ания. При скорости 0,06 *мм/мин* субзерна вовсе исчезают.

Субструктура, как известно, наблюдается также и в полупроводниках,
пример в германии (рис. 9). Она мало чем отличается от субструктуры
люминии.

Субструктура обнаруживает микронеравномерности в распределении
меси внутри кристалла. Примесей больше по границам субзерен, меньше
в глубине субзерен.

Избыточная примесь, увлеченная кристаллом, может не входить в решет-
кристалла. Она захватывается механически, т е. распределяется вне
етки кристалла, в виде отдельных микрообъемов с кристаллической
етой, свойственной примеси.

Повидимому, для работы полупроводника эти микронеравномерности
вляются благоприятными.

Перемешивание расплава является необходимой операцией при очист вещества, так как существенно ускоряет распределение в нем примес накапливающейся на фронте кристаллизации,

Существенным для процесса очистки является коэффициент распредел ния. Если он значительно меньше единицы ($k = c_{тв} / c_{ж} \ll 1$), то это означае

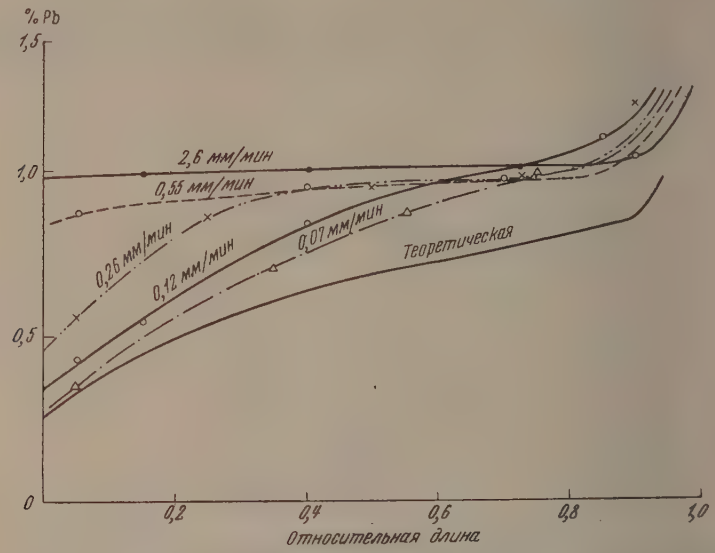


Рис. 5. Кривые распределения свинца в олове для разных скоростей перемещения зоны

что содержание примеси в кристалле невелико и очистка эффективна. П коэффициенте распределения, близком к единице, содержание приме в кристалле мало отличается от содержания в расплаве. При таких примесях применен процесса кристаллизации для очистки вещест бесполезно. В этих случаях нужно искать др гие методы. В кремнии, в частности, такой пр месью является, повидимому, бор. Извест трудности при применении методов зонной пер кристаллизации к очистке кремния.

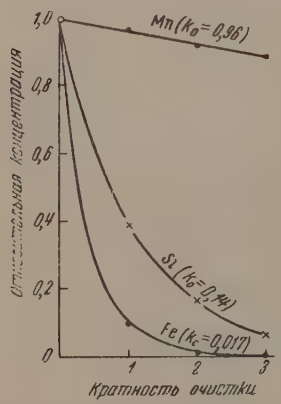
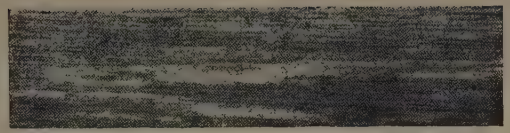


Рис. 10. Эффективность очистки алюминия от примесей с разным коэффициентом распределения

Для сурьмы такой примесью являет мышьяк. Очистка кремния от бора, сурьмы мышьяка требует предварительного перед зо ной очисткой применения методов химическ очистки от этих примесей.

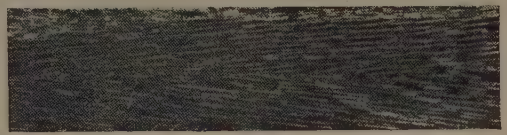
Сказанное можно иллюстрировать резу татами на рис. 10 для трех образцов алюмин с разными примесями. По оси ординат на р сунке отложена относительная концентрац под которой понимается доля от начальн концентрации в исходном слитке. Для марга ца в алюминии $k = 0,96$, для кремния k $=0,14$, для железа $k = 0,017$. В то время к после трехкратной очистки методом вытягивания содержание марган уменьшилось всего в 1,14 раза, содержание кремния стало меньше в 1 раза, а железа — в 2000 раз.

Следует указать, что зонная перекристаллизация оказывается ма



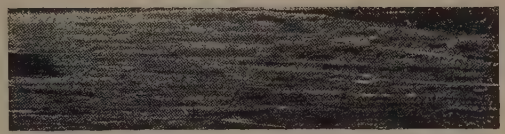
6

7а

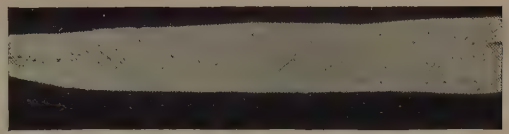


7б

7в



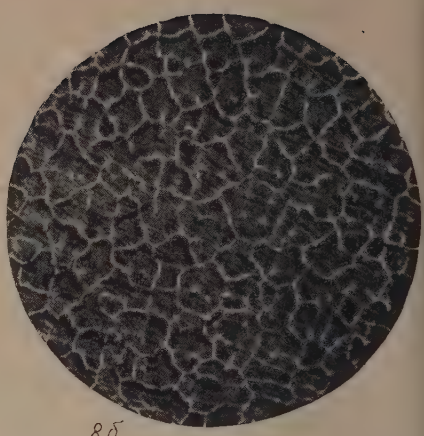
7г



7д

Рис. 6. Неравномерное распределение марганца в алюминии в слитке, вытянутом из расплава

Рис. 7. Полосчатость в слитках алюминия с примесью меди при разных скоростях; вытягивания. *а* — 44 *мм/мин*; *б* — 16 *мм/мин*; *в* — 2,5 *мм/мин*; *г* — 0,7 *мм/мин* *д* — 0,06 *мм/мин*



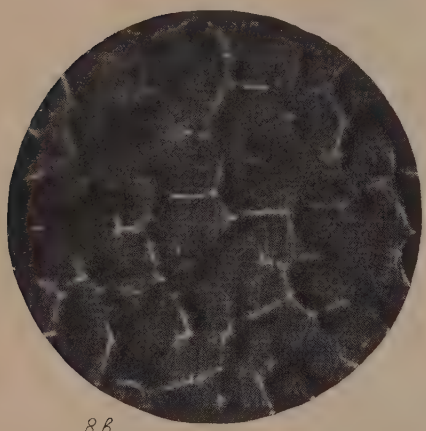


Рис. 8. Субструктура в слитках алюминия с примесью меди. *а* — 44 *мм/мин*; *б* — 8,5 *мм/мин*; *в* — 0,7 *мм/мин*; *г* — 0,06 *мм/мин*

Рис. 9. Субструктура в германии

эффективной также и при коэффициенте распределения, большем единицы, то не относится к методу вытягивания.

Это следует из рассмотрения самого процесса зонной перекристаллизации. Обратимся к рис. 11. Из него следует, что содержание примеси в кристалле в начале процесса будет больше (рис. 12), чем в расплаве. Затем оно будет постепенно уменьшаться (рис. 12), стремясь к исходному составу сплава (x_0 на рис. 2).

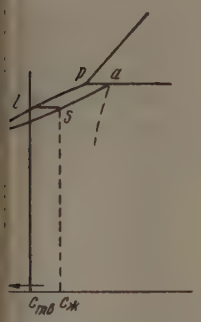


Рис. 11

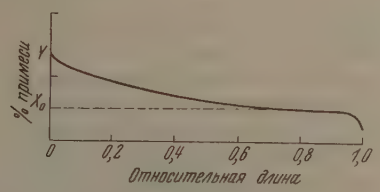


Рис. 11. Положение линий ликвидуса и солидуса при коэффициенте распределения, большем единицы

Рис. 12. Распределение примеси при зонной перекристаллизации при k больше единицы

Когда это произойдет, столько же вещества состава x_0 будет переходить в расплав справа (рис. 2), сколько его, того же состава, будет откладываться слева. Состав расплава с этого момента останется неизменным, пока

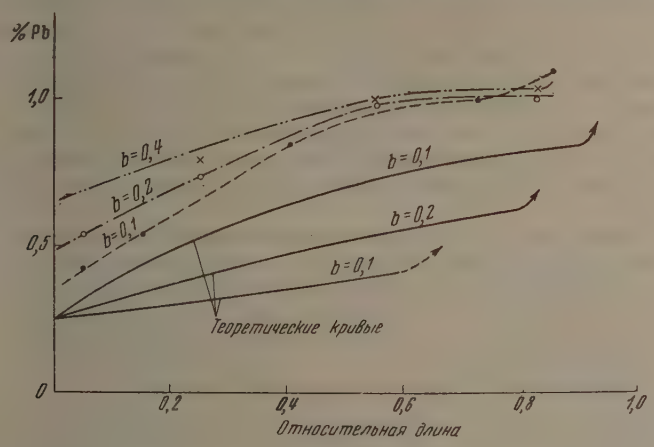


Рис. 13. Эффективность очистки при разных длинах зон

расплавленная зона не достигнет правого конца слитка. Теперь затвердевание будет происходить без питания расплавленной зоны, и вещество затвердеет по закону, описанному выражением (1), соответствующим вытягиванию без питания расплава.

Кривая распределения при $k > 1$, как видим, неблагоприятна в смысле очистки вещества от примеси при зонной перекристаллизации.

Уже указывалось [1], что эффективность очистки зонной перекристаллизацией существенно зависит от длины зоны, точнее, от относительных длин зоны и слитка. Если зона излишне длинна, перенос вещества внутри зоны от фронта кристаллизации направо (рис. 2) и от фронта расплавления налево в глубину зоны крайне затруднен. Если, напротив, зона слишком коротка, скоро достигается момент, с которого состав расплава становится неизменным, и очистка прекращается.

Влияние длины зоны можно показать на результатах зонной перекр сталлизации олова с примесью свинца при одном переходе без перемеш вания зоны (рис. 13). Как видим, эффективность очистки заметно умен шается при относительной длине зон 0,2 и 0,4 против 0,1, хотя теоретич ски при больших длинах зон результат должен быть лучше.

Рассмотрим кратко еще вопрос об очистке вещества с двумя совмест присутствующими примесями. В этом случае коэффициент распределен каждой из примесей может изменяться в зависимости от содержания вт рой примеси как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения. М приведем только один результат, иллюстрирующий обе возможности примере алюминия с примесями марганца и меди.

Уже указывалось выше, что очистка алюминия от марганца мало э фективна в связи с малым коэффициентом распределения (рис. 10).

Однако в присутствии меди очистка от марганца оказывается бол эффективной, правда не очень значительно [в 1,13 раза против 1,04 (рис. 10), при однократном вытягивании]. Напротив, очистка алюмин от меди в присутствии марганца крайне замедляется. Однократное вы гивание приводит в этом случае к уменьшению содержания меди в 1, 2 ра В отсутствие марганца содержание меди за одно вытягивание уменьшае ся примерно в 6 раз.

Работ по изучению взаимного влияния примесей на их отделение п кристаллизации, повидимому, еще нет вовсе. Между тем этот вопрос оче важен не только в отношении получения чистых веществ. Знание взаи ного влияния примесей на коэффициент их распределения очень важ при изготовлении *p-n* переходов методом вытягивания.

В заключение хочется сказать, что вопросы, здесь обсуждавшие возникли в области изучения полупроводников. Результаты с электриче скими характеристиками монокристаллов заставили обратить вниман на факт закономерно наблюдаемого явления неравномерности распреде ния удельного сопротивления по длине монокристалла. Объяснение это факту было найдено в различии растворимости примесей в жидкой и тве дой фазах. Нежелательное явление неравномерного распределения соп тивления было использовано в полезных целях для очистки веществ примесей.

Было установлено, что не только в случае германия, но также для вс других исследованных полупроводников и всех металлов, наблюдает поразительный эффект очистки при применении для этой цели сравнител но давно разработанных в технике получения монокристаллов приемо

В настоящее время эти приемы успешно применяются для получен чистых германия и кремния, железа и меди, платины и серебра, селе и теллура, алюминия и индия, сурьмы и висмута и т. д.

Повидимому, нет принципиальных ограничений для постановки больш производств для получения ультрачистых веществ на основе обсуждавши ся методов. Химия получила через общение с физикой новое мощное ор дие, способное конкурировать при целесообразном применении с другим м тодами химии, имеющимися в ее арсенале для индивидуализации вещес

ВЫВОДЫ

Развитие германиевых и кремниевых полупроводниковых прибор вызвало к жизни весьма остроумное, легкоуправляемое видоизменен давно известного в химии метода фракционированной перекристаллизац для получения ультрачистых веществ.

Было установлено, что не только в случае германия, но также вс других исследованных полупроводников и всех металлов, наблюдает поразительный эффект очистки при применении для этой цели разработ ных в технике получения монокристаллов приемов вытягивания слит из расплава по Чохральскому и зонной перекристаллизации.

Эффективность очистки этими методами определяется коэффициентом распределения примеси между твердой и жидкой фазами.

Рассматриваются оптимальные условия применения обоих методов получению ультрачистых веществ. Указывается, что методы не являются универсальными, но что, с другой стороны, нет принципиальных ограничений для постановки больших производств для получения ультрачистых веществ на основе обсуждавшихся методов.

Академия наук СССР
Институт металлургии
Москва

Поступила
21.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

Д. А. Петров, Журн. физ. химии, 30, 50, 1956.
Д. А. Петров, Сборник «Вопросы теории и исследования полупроводников», Изд-во АН СССР, 1955.

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ БОРА ТЕРМОДИФФУЗИЕЙ

Г. М. Панченков, В. Д. Моисеев и Ю. А. Лебедев

Задачей данной работы было проверить пригодность термодиффузии под давлением не выше атмосферного, для разделения изотопов бора, используя для этой цели трехфтористый бор.

Имеются всего две работы, в которых описано применение термодиффузии для разделения изотопов бора. Ватсон и сотрудники [1] применяли для термодиффузионного разделения каскад из четырех трубок с суммарной длиной 10 *м*, содержавший трехфтористый бор под атмосферным давлением.

Внутренний диаметр каждой трубки был 0,5 *см*, диаметр горячей проволоки 0,5 *мм*, температура ее 450°. Примененный авторами технический трехфтористый бор содержал весьма заметные количества CO_2, N_2, SO_2 и, особенно, SiF_4. Для очистки от этих загрязнений было проведено несколько вакуумных перегонок газа между охлаждаемыми ловушками. Авторы нашли, что равновесное разделение изотопов достигается в течение трех дней с коэффициентом разделения $q_e = 1{,}32 \pm 0{,}12$. В последнем метре каскада, в котором циркулировал чистый трехфтористый бор, достигнут наибольший коэффициент разделения изотопов, равный 1,08. Применяя метод расчета колонны Джонса и Ферри [2], можно показать, что если бы каждый метр каскада работал столь же эффективно, как его последний метр, то коэффициент разделения каскада был бы равен не 1,31, а 1,71. Это обстоятельство позволяет заключить, что, повидимому, существенной причиной низкого коэффициента разделения является применение загрязненного трехфтористого бора.

Вторая работа по термодиффузионному разделению изотопов бора была выполнена Куке с сотрудниками [3]. Авторы работали с колонной из нержавеющей стали длиной 305 *см*, наполненной трехфтористым бором при 550 *мм* рт. ст. Колонна состояла из двух концентрических трубок; внешний диаметр внутренней трубки был равен 0,635 *см*, а внутренний диаметр внешней трубки 1,120 *см*. Внутренняя трубка поддерживалась при 400° С, внешняя при комнатной температуре. Трехфтористый бор авторы получали из специально очищенных реактивов и очищали его дополнительно пропусканием сквозь ловушку с сухим льдом. Авторы проделали два 8-часовых опыта; в каждом из них был получен коэффициент разделения изотопов бора $q_e = 1{,}14$.

В ранней работе Куке и сотрудники [4] измерили вязкость газообразного трехфтористого бора и ее зависимость от температуры. Это позволило им рассчитать константу термодиффузии и при помощи теории [2] рассчитать разделение, которое должна была давать их колонна. Оказалось, что оно значительно выше полученного экспериментально. Объяснить это расхождение несимметричностью колонны и появлением вследствие этого паразитного переноса, уменьшающего разделение, не удалось, так как расчет показал незначительность такого переноса. Влияние загрязнений (особенно, SiF_4), судя по способу получения BF_3, примененному авторами, должно быть также небольшим. Поэтому возможно, что теория [2] плохо описывает термодиффузию в трехфтористом боре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Примененный нами для разделения изотопов бора термодиффузионный каскад изображен на рис. 1, где *1—3* — термодиффузионные колонны, охлаждаемые снаружи водопроводной водой, каждая длиной 380 *см* и внутренним диаметром 0,8 *см*; *4* — шар объемом 15 *л*, служащий «бесконечным» резервуаром; *5—7* — впаянные в стекло платиновые контакты, к которым прикреплены платиновые проволоки *8—10*, диаметром 0,5 *мм*, которые нагреваются стабилизированным переменным током; *11—13* — наполненные ртутью грузики, натягивающие проволоки; верхние контакты грузиков — платиновые, а нижние, погруженные в ртуть, — молибденовые; *14—16* — покрытые ртутью молибденовые контакты; *17* — манометр; *18—20* — печи, намотанные на конвекционные трубки и нагреваемые до

150° С. Крестиками обозначены петельки из платиновой проволоки, которыми центрируются по оси колонн проволоки *8—10*. Образцы трехфтористого бора из «легкого» конца каскада отбираются в ампулы, и их изотопный состав определяется масс-спектрометром. Примененный нами метод масс-спектрометрического анализа описан в [5].

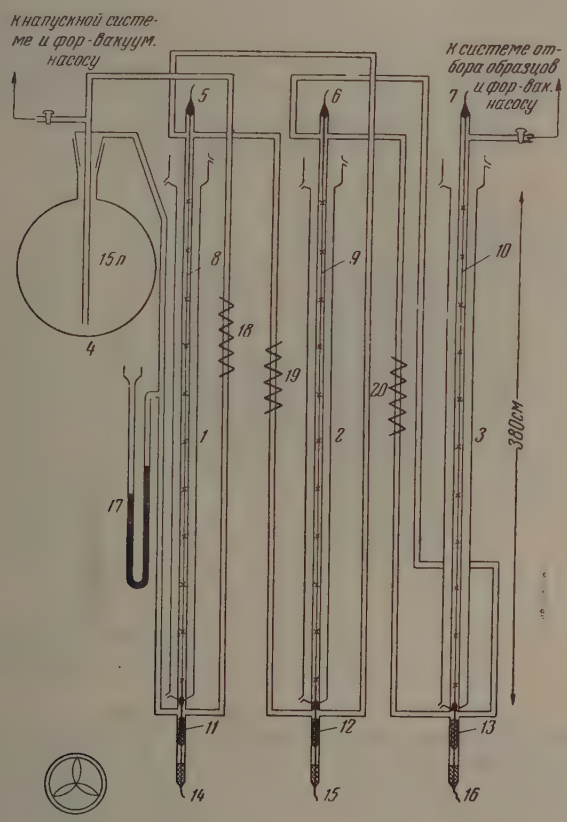


Рис. 1. Термодиффузионный каскад

Для того чтобы исключить влияние примесей к BF_3, осложняющих процесс термодиффузии, применялся чистый фтористый бор, полученный разложением фторобората фенилдиазония $C_6H_5N_2BF_4$ по способу, описанному нами [6]. Прибор, в котором проводилось разложение фторбората фенилдиазония, изображен на рис. 2, где *1* — колба объемом 1 *л*; *2* — охлаждаемый шлиф; *3—6* — вакуумные краны; *7—8* — холодильники; *9—10* — приемники для фторбензола; *11—16* и *18—20* — ловушки для фторбензола; *22—33* — змеевиковые ловушки. Назовем часть прибора левее крана *4* — секцией I, а часть правее крана *5* — секцией II. Прибор работает следующим образом: около 300 *см*³ кристаллического $C_6H_5N_2BF_4$ помещается в колбу *1*, и система откачивается. Затем при открытых кранах *3—4* и закрытых кранах *5—6* колба *1* осторожно нагревается коптящим пламенем газовой горелки. Шлиф *2* и холодильники *7—8* охлаждаются при этом быстрым током холодной воды, приемники *9—10* и ловушки *11—16* — смесью ацетон—сухой лед, ловушки *18—20* и приемник *21* — жидким азотом. После того как давление в секции I достигает 600—700 *мм* рт. ст., нагрев колбы *1* прекращается, и после нескольких минут ожидания (для полного вымораживания фторбензола) слегка приоткрывается кран *5*. Смесь $N_2 + BF_3$ поступает в секцию II, где фтористый бор замораживается. Затем кран *4* закрывается, открывается кран *6*, и азот из секции II откачивается. Краны *5—6* закрываются, открывается кран *4*, и процесс повторяется снова. После 30-, 40-кратного повторения процесса в ловушках *18—20* и приемнике *21* собирается достаточное количество трехфтористого брома. Затем под ловушки *18—20* вместо жидкого азота подводится смесь ацетон—сухой лед (для удержания следов фторбензола), чистый трехфтористый бор перемораживается в прием-

ник *21*. Наконец, смесь ацетон—сухой лед подводится под ловушки *22—23*, из-под прие ника *21* убирается жидкий азот, открывается кран *6*, и трехфтористый бор, испаряяс наполняет термодиффузионный каскад до нужного давления. Чистота полученного т ким способом трехфтористого бора контролируется при помощи масс-спектрометра [6

Результаты работ термодиффузионного каскада представлены в та лице (см. стр. 215).

В опыте 6 исследован ход разделения изотопов бора во времени. Ра новесное разделение достигается приблизительно через 42 часа. Резул таты опыта 8 подтверждают, что время достижения равновесного разд ления меньше 48 час. Так как время достижения равновесия в термодиф фузионных колоннах, работающих под давлением не выше 1 *атм*, не слиш ком сильно зависит от давления, то следует считать, что в опытах 2, 3

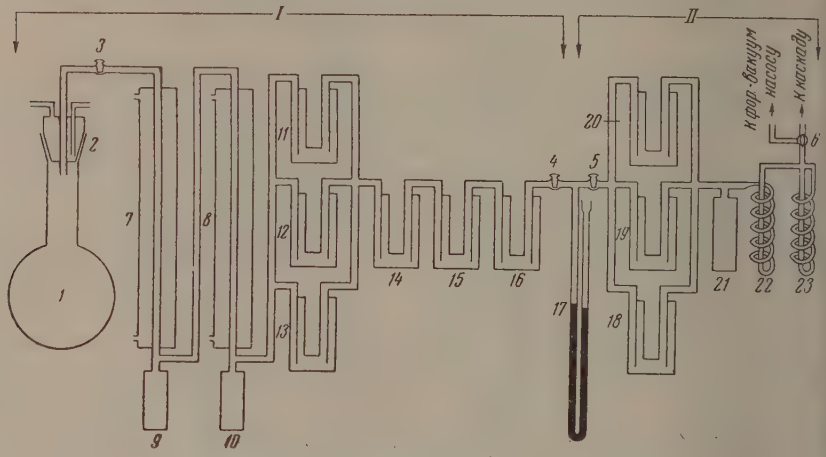


Рис. 2. Установка для получения чистого трехфтористого бора

4 равновесное разделение было достигнуто. Опыты 6, 7, 8 и 9 проведен при постоянной температуре и разных давлениях. Из них видно, что равн весное разделение мало зависит от давления. Наибольший коэффицие разделения был получен при давлении 570 *мм* рт. ст. Высота этого ма симума очень невелика, особенно если учесть величину ошибок мас спектрометрических анализов [5]. В начале опыта 5 перегорела пров лока в колонне *1*, но разделение от этого почти не уменьшилось (с опыт 4). Это говорит о том, что разделение осуществлялось лишь в легко конце каскада. Возможно, что это происходит в результате наложени на процесс разделения изотопов бора процесса разделения трехфтористо бора и четырехфтористого кремния, присутствовавшего в исходном га в виде ничтожной примеси порядка 0,1%. Опыты 1, 2, 3 и 4 проведены п почти одинаковых давлениях и разных температурах. Видно, что раздел ние, вместо того чтобы расти с увеличением температуры, проходит че максимум при температуре нити 440° С. Это, возможно, объясняется те что при температурах нити выше 440° С в стеклянном каскаде начинает заметное образование четырехфтористого кремния, что искажает ход ра деления. Это подтверждается опытами 9 и 10. Разделение изотопов бо в этих опытах оказалось почти одинаковым, но, в то время как при темп ратуре нити 390° С содержание SiF_4 в образцах составляло около 0,007% при 540° С оно составляло 9,1%. В опытах 1 и 2 был получен газ, полность свободный от четырехфтористого кремния. Таким образом термодиффуз может быть методом полного разделения трехфтористого бора и четыре фтористого кремния.

№ ыта	Условия опыта: давление, в *мм* рт. ст.	Условия опыта: температура платиновой нити, °C	Время работы каскада в часах	$\frac{B^{11+}}{B^{10+}}$ в образце	$\frac{B^{11+}}{B^{10+}}$ в эталоне	Коэффициент разделения q_e*	% SiF_4 в образце	% SiF_4 в эталоне
	700	330	96	4,15	4,44	1,070	0,003	0,15
			120	4,09		1,085	0,000	
2	690	440	48	3,96	4,44	1,120	0,000	0,15
3	750	500	56	4,00	4,44	1,110	Не измерано	Не измерено
	700	470	48	4,00	4,44	1,110	То же	То же
,**	650	470	75	4,04	4,44	1,100	» »	» »
			99	4,06		1,095		
			125	4,07		1,091		
			216	4,02		1,106		
5	710	390	13	4,10	4,44	1,083	Не измерено	Не измерено
			42	3,99		1,111		
			86	4,02		1,105		
			113	4,02		1,105		
			228	4,03		1,102		
	570	390	16	4,09	4,44	1,085	Менее	Не измерено
			40	3,98		1,116	0,007	
			74	3,90		1,139		
	370	390	48	3,94	4,44	1,127	То же	Не измерено
			73	3,94		1,127		
9	150	390	76	3,97	4,44	1,118	» »	Не измерено
0	150	540	72	3,94	4,44	1,127	9,1	Не измерено

* $q_e = (B^{11}/B^{10})_{эталон} / (B^{11}/B^{10})_{образец}$.
** Были нагреты только проволоки колонн *2* и *3*.

Данные по вязкости трехфтористого бора [4] позволили нам вычислить по методу Ферри — Джонса — Онзагера [2] величину равновесного разделения изотопов бора q_e, которую должен давать наш каскад. Согласно расчету, $q_e = 3{,}854$. Это значит, что если у «тяжелого» конца каскада поддерживается постоянная концентрация изотопа B^{10}, равная 18,36% (что и имело место в наших опытах), то в образцах из «легкого» конца его концентрация равна 46,43%. Однако эти расчеты носят весьма приближенный характер, частично вследствие приближений, допущенных при выводе расчетных формул для коэффициента термодиффузии α и коэффициента разделения q, а еще в большей степени из-за неточностей при определении n по вязкости и из-за невозможности предсказать величину k_p, характеризующую паразитное конвективное перемешивание. Если предположить, что в опыте разделение уменьшено по сравнению с теоретическим только за счет асимметрии аппаратуры, то отношение $r = k_p/k_c$ (где k_c — коэффициент, характеризующий перемешивание за счет процесса обыкновенной диффузии), характеризующее паразитный конвективный перенос, должно иметь очень большую величину 9,7, что очень маловероятно.

Одной из причин, ухудшающих работу каскада, надо, повидимому, считать наличие небольших количеств четырехфтористого кремния, который мог образоваться в стеклянной аппаратуре за счет реакции

$$3SiO_2 + 6BF_3 = 3SiF_4 + 2\,(BOF)_3.$$

Возможность такой реакции показана Баумгартеном и Брунсом [7], которые нашли, что иенское стекло реагирует с трехфтористым бором при 59°, а размолотый кварц при 450° С. Гадсвелл, Нейрн и Вилкинсон [8]

указывают, что заметное взаимодействие трехфтористого бора со ст начинается уже при температуре выше 200° С, а стекло пирекс обна вает высокую стойкость к действию трехфтористого бора ниже 200°

Нами была определена температура начала взаимодействия трехф стого бора с молибденовым стеклом. С этой целью ампулы из моли вого стекла заполнялись трехфтористым бором до давления 400 *мм* р запаивались и нагревались в электрической печи при разны пературах 2,5 суток. Анализ полученных таким образом обр производился при помощи масс-спектрометра. Опыт показал, чт 130° С начинает протекать медленная реакция между молибденовым лом и трехфтористым бором. Скорость реакции медленно возрастает тервале температур 130—380° С и довольно быстро между 380 и 4 Поэтому можно думать, что в наших опытах мог образовываться чет фтористый кремний в очень незначительных количествах, так как сте ные поверхности находились при температуре около 10—15° С. На в трехфтористом боре четырехфтористого кремния должно, с одно роны, нарушать конвекционные потоки, вызывающие разделение топов бора, а с другой стороны, уменьшать эффективную длину ка Однако сопоставление наших данных и данных Ватсона [1] с резул ми, полученными Куке [3], показывает, что это не является гл причиной малой разделительной способности термодиффузионного када. В опытах Куке [3] образование SiF_4 в процессе опыта было и чено совсем, так как его колонна была сделана из нержавеющей с однако равновесный коэффициент разделения был также низок — 1,14. Объяснить плохую работу примененной нами и другими иссле телями термодиффузионной аппаратуры несовершенством ее геомет ских параметров нельзя, так как такое объяснение приводит к сли большим значениям коэффициента k_p в работе Куке с сотрудникам и нашей. Повидимому, плохая работа термодиффузионной аппаратур разделении изотопных молекул трехфтористого бора объясняется свой ми самого газа. Теория [2], основанная на инверсионной модели м лекулярных сил, плохо описывает термодиффузию во фтористом и нуждается в усовершенствовании.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что разделение изотопов бора термодиффузией тре ристого бора при давлениях газа не выше атмосферного мало эффект

2. Существующая теория термодиффузионного разделения изот плохо согласуется с опытными данными о разделении трехфтористого

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
31. XII. 195

ЛИТЕРАТУРА

1. W. W. Watson, J. O. Buchanan, K. K. Elder, Phys. Rev., 71, 887,
2. К. Джонс и В. Ферри, Разделение изотопов методов термодиффузии, Москва, 1947.
3. B. A. Cooke, J. Hewes, a. H. A. E. Mackenzie, Journ. S. African C Inst., 7, 11, 1954.
4. B. A. Cooke, H. A. E. Mackezie, Journ. S. African Chem. Inst., 4, 123,
5. Г. М. Панченков и В. Д. Моисеев, Журн. физ. химии, 30, 1118, 19
6. Г. М. Панченков, В. Д. Моисеев и В. А. Лебедев, ДАН, 100, 1955.
7. P. Baumgarten, W. Bruns, Ber., 73, B, 1753, 1939; 74, B, 1232, 1941
8. F. Hudswell, J. Nairn a. K. J. Wilkinson, Journ. Appl. Chem 333, 1951.

ДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВА- ОРГАНИЧЕСКИХ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЖЕЛЕЗО- ОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА МЕЧЕНЫХ АТОМОВ

II. ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИЙ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

П. Ивановский, Р. С. Кальварская, Г. С. Бескова, Н. П. Соколова

уже сообщалось в нашей предыдущей работе [1], для решения а о возможности применения радиоактивной серы S^{35} в качестве го атома при исследовании механизма каталитического гидриро- серусодержащих органических соединений до сероводорода, не- мо было проверить реакции изотопного обмена следующих систем:

$$CS_2^{35} - H_2S^{32} - N_2; \quad (1)$$

$$CS_2^{32} - FeS^{35} - N_2; \quad (2)$$

$$H_2S^{32} - FeS^{35} - N_2; \quad (3)$$

$$COS^{32} - FeS^{35} - N_2; \quad (4)$$

$$C_4H_4S^{32} - FeS^{35} - N_2. \quad (5)$$

FeS следует понимать сульфидированный железо-хромовый атор.

топный обмен между сероуглеродом и сероводородом [система (4)] я в статических условиях.

цательно продутую азотом кварцевую трубку под вакуумом вво- небольшое количество смеси CS_2^{35}— H_2S^{32}— N_2. Трубка перекры- с обоих концов кранами и нагревалась до 400° С. Применяемый ита азот очищался от кислорода раствором пирогаллола. Газовая ыдерживалась в течение 3 час. при температуре опыта и после нчания слабым током азота выдувалась из трубки в аналитиче- стему. Результаты этой серии опытов приведены в табл. 1.

видно из приведенных данных, изотопный обмен между сероугле- и сероводородом идет сравнительно медленно,— за 3 часа %.

альнейшем изотопные реакции изучались в условиях, близких иям каталитического гидрирования органических сернистых со- й, т. е. в присутствии катализатора. При исследовании изотоп- акций исходили из сульфидированного катализатора с меченым серы — $|FeS^{35}|$ и неактивного компонента органической серы.

дически работа проводилась так же, как и при исследовании ме- каталитического гидрирования CS_2 и C_4H_4S [1].

ение меченого атома серы в катализатор осуществлялось за счет вания на нем радиоактивного сероуглерода CS_2^{35}, который по- нами по реакции $CH_4 + 2H_2S^{35} \rightleftarrows CS_2^{35} + 3H_2$ (2). При начале наблюдалось сульфидирование катализатора, так как ший газ не содержал сероводорода. Когда сульфидирование аторов заканчивалось, в газе появлялся сероводород, активность

которого была ниже активности исходного сероуглерода, что указывало на накопление меченой серы на катализаторе. Таким образом за счет гидрирования радиоактивного сероуглерода удавалось повысить концентрацию меченой серы в катализаторе.

Время от времени проверялась активность серы катализатора. С этой целью прекращалась подача радиоактивного сероуглерода, система тщательно продувалась чистым азотом для удаления сероуглерода и сероводорода и в нее вводилось небольшое количество воздуха для сжигания части серы катализатора. Образовавшийся SO_2 поглощался перекисью

Таблица 1

Изотопный обмен в системе CS_2^{35}—H_2S^{32}—N_2 при 400 °C

Активность CS_2, *имп/мин*	Активность H_2S после опыта, *имп/мин*	Проц. обмена
2100	82	4
2400	136	5,5
2370	166	7,0
2370	105	4,4

Таблица 2

Изотопный обмен в системе CS_2^{32}—FeS^{35}—N_2, объемная скорость 1200 час$^{-1}$

Температура, °C	Активность FeS, *имп/мин*	Активность CS_2, *имп/мин*	Проц. обмена
200	1020	10	1
300	375	43	11
300	3030	390	13
500	950	250	26

Таблица 3

Изотопный обмен в системе H_2S^{32}—FeS^{35}—N_2 при объемной скорости 1200 час$^{-1}$

Температура, °C	Активность FeS, *имп/мин*	Активность H_2S, *имп/мин*	Проц. обмена
200	1100	22	2,2
300	1100	280	26,0
400	1100	800	73,0

Таблица 4

Изотопный обмен в системе COS^{32}—FeS^{35}—N_2, объемная скорость 1200 час$^{-1}$

Температура, °C	Активность FeS, *имп/мин*	Активность COS, *имп/мин*	Проц. обмена
200	3100	400	13
300	3100	140	45

водорода и в виде сульфата бария подвергался радиометрическим измерениям. Для четырех последовательных определений отбирали около 15 *мг* серы. Когда активность серы катализатора выходила за предел 1000 *имп/мин*, производился изотопный обмен.

В этом случае на катализатор подавался азот, содержавший 1,5 *мг/* неактивного серусодержащего компонента. Активность выходившего после катализатора газа определялась после сжигания его до SO_2.

Исследование проводилось в динамических условиях при 200, 30 и 400°C и объемной скорости газа, порядка 1200 час$^{-1}$. Отбор газа на анали производился после установления равновесия, о чем можно было судит по количеству сернистых соединений до и после обмена. Полученны данные приведены в табл. 2, 3.

Как видно из табл. 2, скорость обмена с повышением температуры во растает. Если учесть, что приведенные в таблице данные характеризук процесс, прошедший за очень короткое время контакта газа с катализа тором и при малой концентрации сероуглерода в газе, то можно ожидати что полный обмен в системе FeS — CS_2 — N_2 при 400°C может закончитьс

течение первых 10 сек. Впоследствии эта реакция при 450°С была использована нами для получения радиоактивного сероуглерода.

В табл. 3 приведены данные по изотопному обмену в системе (3).

Как видно из табл. 3, обмен серы между сероводородом и сульфидированным катализатором идет с очень большой скоростью. При 400°С обмен заканчивается в течение нескольких секунд. В дальнейшем эта реакция была использована для введения меченого атома в сульфидированный катализатор FeS^{35}.

Таблица 5

Изотопный обмен в системе $C_4H_4S^{32}$—FeS^{35}—N_2, объемная скорость 1200 час$^{-1}$

Температура, °С	Активность FeS, *имп/мин*	Активность C_4H_4S, *имп/мин*	Проц. обмена
200	2200	6	0
300	2200	15	1
400	2200	320	15
450	2200	580	27

Аналогичным образом был исследован изотопный обмен в системах (4), (5). Полученные данные приведены в табл. 4 и 5.

Следует отметить, что, так как общее количество серы в катализаторе намного превышало количество подаваемого на обмен компонента органической серы, изменение активности серы катализатора за счет обмена с неактивной серой происходило очень медленно. Поэтому процент обмена оценивался как отношение активностей серы газовой фазы и катализатора.

ВЫВОДЫ

1. Изотопный обмен между сероуглеродом и сероводородом в отсутствие катализатора [система (1)] идет медленно; при 400°С за 3 часа обмен происходит на 5—6%.

2. Обмен серой между сульфидированным катализатором и H_2S, COS и CS_2 идет со значительной скоростью. Это, повидимому, и предопределяет каталитическую активность сульфидированного катализатора в процессе гидрирования органических сернистых соединений. Так, в динамических условиях при температуре 400°С и объемной скорости порядка 1200 час.$^{-1}$ обмен в системах (2) и (3) проходит соответственно на 26 и 73%, а в системе (4) при 300°С на 45%. С понижением температуры скорость обмена падает.

3. Исследование изотопного обмена в системе (5) подтвердило значительную устойчивость тиофена по сравнению с другими компонентами органической серы. Изотопный обмен в этой системе начинается при температуре порядка 300°С и приобретает значительную скорость при температуре выше 400°С.

4. Изотопный обмен в системах (1) — (5) может быть использован для введения меченого атома серы в молекулы CS_2, COS, FeS и C_4H_4S.

Институт азотной промышленности
Москва

Поступила
3. I. 1956

ЛИТЕРАТУРА

Ф. П. Ивановский, Р. С. Кальварская, Г. С. Бескова, Н. П. Соколова, Журн. физ. химии, 30, 1860, 1956.
H. J. Waterman a. C. von Vladrop, Journ. Soc. Chem. Ind., 58, 109, 1939.

ИЗУЧЕНИЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА РТУТИ В СИСТЕМЕ $CH_3HgBr - HgBr_2 - C_2H_5OH$

В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова, Н. Я. Фролов

Изучение изотопного обмена представляет большой интерес не толь с точки зрения выяснения характера связи элемента в соединении, но позволяет в ряде случаев делать заключение о наличии в изучаемой систе обратимых физико-химических процессов. В настоящее время установлен что наличие подобных процессов является причиной изотопного обме центрального атома в ртутьорганических производных солеобразно типа [1]. В данном случае имеет место обратимая реакция [2, 3]:

$$2RHgX \rightleftarrows HgR_2 + HgX_2.$$

Аналогичная обратимая реакция известна и для магнийорганическ соединений [4]. Следует ожидать поэтому, что в случае магнийорганич ских соединений также будет наблюдаться изотопный обмен центрально атома, протекающий по тому же самому механизму.

Изучение констант равновесия обратимых реакций (1) в гомологич ском ряду алифатических производных ртути солеобразного типа показал что они закономерно изменяются при переходе от низших членов гомолог ческого ряда к высшим. При этом наибольшее значение константы рав весия наблюдается для первого члена гомологического ряда.

Так как изотопный обмен в системах типа:

$$RHgX - HgX_2 - \text{растворитель},$$

обычно изображаемый при помощи схемы:

$$RHgX + Hg^*X_2 \rightleftarrows RHg^*X + HgX_2,$$

на самом деле протекает за счет обратимой реакции:

$$R_2Hg + Hg^*X_2 \rightleftarrows RHgX + RHg^*X,$$

то следует ожидать, что константы скорости реакции изотопного обме в гомологическом ряду неполных ртутьорганических производных долж изменяться симбатно с константой равновесия реакции (1). Как по зали результаты наших опытов по изучению реакций изотопного обме в гомологическом ряду ртутьорганических производных, это положен полностью оправдывается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью настоящей работы явилось дальнейшее накопление экспер ментальных данных в области изучения изотопного обмена в системе

$$CH_3HgBr - HgBr_2 - C_2H_5OH.$$

Метилбромид ртути получался через полное металлоорганическое производное — метилртуть. Синтез $(CH_3)_2Hg$ производился по методике, описанной в работе [5]. Для получения метилбромида ртути эфирный раствор диметилртути сливался со спиртовым раствором бромида ртути. При этом $(CH_3)_2Hg$ брался в избытке с тем, чтобы получить заведомо чистый продукт CH_3HgBr, не содержащий примесей бромида ртути. Осадок CH_3HgBr отсасывался в воронке Бюхнера, промывался небольшим количеством спирта и эфира и сушился над хлористым кальцием. Температура плавления полученного таким образом препарата CH_3HgBr была 172° С, что находится в хорошем согласии с литературными данными [5, 6]. Методика изучения изотопного обмена в данной системе состояла в следующем: навески метилбромида ртути и меченого бромида ртути * помещались в стеклянные ампулы, в которые затем добавлялся растворитель. Ампулы запаивались, прогревались при постоянной температуре до полного растворения CH_3HgBr и $HgBr_2$ и выдерживались некоторое время при той же температуре. После этого ампулы снимались из термостата и быстро охлаждались. Разделение обменивающихся форм производилось по методу Райса [7] путем перегонки осадка метилбромида и бромида ртути с водяным паром. Чистота разделения контролировалась по температуре плавления CH_3HgBr.

Точно взвешенное количество CH_3HgBr помещалось в стандартные мишени и производилось измерение активности на β-счетчике. Активность препарата сравнивалась с активностью эталона, приготовленного из точно такой же массы исходного бромида ртути.

Степень обмена вычислялась по формуле:

$$F = \frac{A}{A_\infty},$$

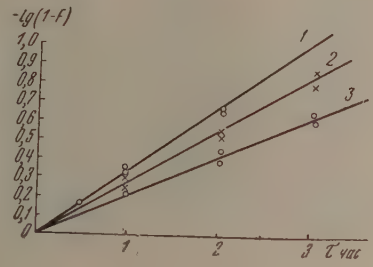


Рис. 1. Зависимость —lg(1 —F) от времени при концентрации метилбромида и бромида ртути, равных *1*—0,203 и 0,406 *моль/л*; *2*—0,271 и 0,271 *моль/л*; *3*—0,271 и 0,135 *моль/л*

где A — активность препарата CH_3HgBr; A_∞ — равновесная активность препарата CH_3HgBr; находится из следующего соотношения:

$$A_\infty = \frac{A_{эт}\, q_1}{q_1 + q_2},$$

где $A_{эт}$ — активность эталона; q_1 — содержание ртути в $HgBr_2$, взятом для опыта; q_2 — содержание ртути в CH_3HgBr, взятом для опыта.

При этом учитывались небольшие различия в содержании ртути в CH_3HgBr и $HgBr_2$ в навесках, взятых для измерения. Константа скорости реакции изотопного обмена вычислялась из соотношения [8—11]

$$-\ln(1 - F) = K\,(a + b)\,T,$$

где a — концентрация в *моль/л* CH_3HgBr; b — концентрация в *моль/л* $HgBr_2$; T — время обмена в часах.

Результаты опытов по изучению кинетики изотопного обмена при различных концентрациях обменивающихся форм приведены в табл. 1, а зависимость $-\ln(1 - F)$ от времени изображена на рис. 1.

Нами были поставлены также опыты, которые имели целью показать, что константы скорости прямой и обратной реакций равны. Для этого мы изучили реакцию изотопного обмена в той же системе с той лишь разницей, что в качестве меченого соединения применялся метилбромид ртути.

Результаты опытов приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 1 и 2, константы скоростей прямой и обратной реакций имеют одно и то же значение в пределах ошибки опыта.

Следующим моментом нашей работы являлось определение порядка

* В качестве индикатора применялась радиоактивная ртуть Hg^{203}, чистота которой контролировалась снятием кривой распада и определением периода.

Таблица 1

Конц. в *моль/л*		Темп. опытов в °C	Время обмена в часах τ	∞ в $\frac{\text{имп.}}{\text{мин.}}$	A в $\frac{\text{имп.}}{\text{мин.}}$	F	K в $\frac{\text{л}}{\text{моль}\cdot\text{час}}$
CH_3HgBr	$HgBr_2$						
0,271	0,135	100	1	291	112	0,38	1,2
0,271	0,135	100	1	291	113	0,38	1,2
0,271	0,135	100	2	291	162	0,56	1,0
0,271	0,135	100	2	291	190	0,65	1,3
0,271	0,135	100	3	291	220	0,76	1,2
0,271	0,135	100	3	291	229	0,78	1,3
0,271	0,271	100	1	209	108	0,52	1,3
0,271	0,271	100	1	209	98	0,47	1,2
0,271	0,271	100	2	213	133	0,62	1,0
0,271	0,271	100	2	213	148	0,70	1,1
0,271	0,271	100	3	213	182	0,86	1,2
0,271	0,271	100	3	213	177	0,83	1,1
0,203	0,406	100	0,5	410	102	0,25	0,9
0,203	0,406	100	0,5	410	119	0,29	1,1
0,203	0,406	100	1	410	222	0,54	1,3
0,203	0,406	100	1	410	212	0,52	1,2
0,203	0,406	100	2	410	304	0,74	1,1
0,203	0,406	100	2	410	311	0,76	1,2
							$K_{ср} = 1,$

Таблица 2

Конц. в *моль/л*		Темп. опытов в °C	Время обмена в часах τ	A_∞ в $\frac{\text{имп.}}{\text{мин.}}$	A в $\frac{\text{имп.}}{\text{мин.}}$	F	K в $\frac{\text{л}}{\text{моль}\cdot\text{ча}}$
CH_3HgBr	$HgBr_2$						
0,203	0,406	100	0,5	463	118	0,26	1,0
0,203	0,406	100	0,5	463	111	0,24	0,9
0,203	0,406	100	2	463	323	0,70	1,0
0,203	0,406	100	2	463	360	0,78	1,4
							$K_{ср} = 1,1$

реакции изотопного обмена. Заключение об истинном порядке реакци можно сделать, изучая зависимость времени полуобмена от концентраци обменивающихся веществ. В случае бимолекулярной реакции время полуобмена должно быть связано с константой скорости реакции изотопного обмена и концентрацией обменивающихся соединений соотношением $\tau_{1/2} = 0{,}693/(a + b)\ K$.

Результаты опытов представлены в табл. 3, а зависимость $\tau_{1/2}$ от $1/(a + b)$ изображена на рис. 2.

Таблица 3

$(a + b)$ в *моль/л*	$\frac{1}{(a+b)}$	K в $\frac{\text{л}}{\text{моль}\cdot\text{час}}$	$\tau^{1/2}$ в часах
0,406	2,46	1,2	1,4
0,406	2,46	1,2	1,4
0,542	1,85	1,1	1,2
0,542	1,85	1,2	1,1
0,609	1,64	1,2	0,9
0,609	1,64	1,3	0,9

Таким образом реакция изотопного обмена в системе

$$CH_3HgBr - HgBr_2 - C_2H_5OH$$

является бимолекулярной.

Значительное внимание в нашей работе было уделено определению энергии активизации, которую можно найти, изучая зависимость констант

зотопного обмена от температуры при постоянной концентрации обмени-
ающихся форм.

Результаты опытов представлены в табл. 4, зависимость константы ско-
рости от $1/T$ изображена на рис. 3.

Таблица 4

Конц. в *мол/л*		Время в часах τ	Темп. в °С	$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	A_∞ в $\frac{\text{имп.}}{\text{мин.}}$	A в $\frac{\text{имп.}}{\text{мин.}}$	F	K в $\frac{\text{л/моль}}{\text{час}}$
H_3HgBr	$HgBr_2$							
0,271	0,271	1	100	26,8	209	108	0,52	1,3
0,271	0,271	1	100	26,8	209	98	0,47	1,2
0,271	0,271	2	90	27,5	1275	548	0,43	$5,1 \cdot 10^{-1}$
0,271	0,271	2	90	27,5	1275	560	0,44	$5,3 \cdot 10^{-1}$
0,271	0,271	2	80	28,4	1275	270	0,21	$2,1 \cdot 10^{-1}$
0,271	0,271	2	80	28,4	1275	264	0,21	$2,1 \cdot 10^{-1}$
0,271	0,271	2	70	29,2	1253	103	0,08	$8,5 \cdot 10^{-1}$
0,271	0,271	2	70	29,2	1253	144	0,11	$1,1 \cdot 10^{-1}$

Вычисленная из наклона прямой энергия активации оказалась равной
8 300 *кал/моль*.

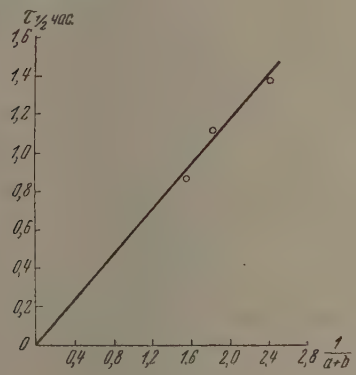


Рис. 2

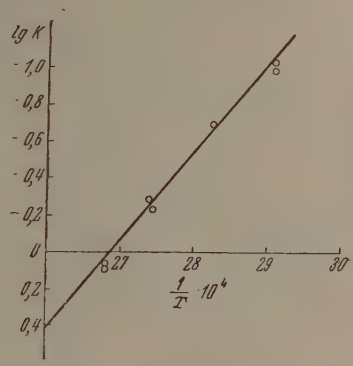


Рис. 3

В заключение авторы выражают благодарность проф. А. Н. Мурину
интерес к работе и ценные указания.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика изотопного обмена в системе

$$CH_3HgBr — Hg^*Br_2 — C_2H_5OH.$$

2. Определена энергия активации при этой реакции изотопного обме-
(18 300 *кал/моль*).

Ленинградский
государственный университет

Поступила
3.II.1956

ЛИТЕРАТУРА

В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова, Сб. работ по радиохимии, Изд-во ЛГУ, 1955, стр. 110, 113.
J. B. Johns, W. D. Peterson a. R. M. Hixon, Journ. Phys. Chem., 34, 2218, 1930.

3. J. B. Johns, R. M. Hixon, Journ. Phys. Chem., 34, 2226, 1930.
4. W. Schlenk, W. Schlenk, jung, Ber., 62, 920, 1929.
5. А. Н. Несмеянов и Л. Г. Макарова, Синтетические методы в облас металлоорганических соединений ртути, Изд-во АН СССР, 1945.
6. K. H. Slotta, K. R. Jacobi, Journ. prakt. Chem., 120, 272, 1928.
7. Ф. О. Райс и К. К. Райс, Свободные алифатические радикалы, ОНТИ, 19
8. С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, ОХН, 5, 601, 1940.
9. М. Б. Нейман, Ю. М. Шаповалов и В. Б. Миллер, Журн. ф химии, 28, 1243, 1954.
10. С. З. Рогинский, Изотопы в микробиологии, Изд-во АН СССР, М., 19 стр. 51.
11. R. D. Duffield a. M. Calvin, Journ. Amer. Chem. Soc., 68, 557, 19

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

БОСНОВАНИЕ ПОНЯТИЯ ЭНТРОПИИ КАК ФУНКЦИИ СОСТОЯНИЯ

В. И. Иовшиц

Обоснование понятия энтропии как функции состояния, практикующееся большинстве учебников [1—6], исходящее из рассмотрения круговых процессов координатах объем — давление, страдает тем принципиальным недостатком, что но применимо лишь к ограниченному кругу систем: к тем системам, состояния кото-ых полностью определяются параметрами pV. Этот прием введен Клаузиусом и с тех ор переносится из одного учебника в другой, в том числе и в учебники физической имии, где его применение крайне неудачно, так как химическая сторона дела остает-я в тени; существует много систем, с которыми можно совершать циклы Карно при остоянном объеме. В этих случаях график кругового процесса в координатах pV вляется прямою, параллельною оси давлений, а изотермы и адиабаты лежат в пло-кости, проходящей через эту прямую перпендикулярно координатной плоскости, ли даже выходят за пределы трехмерного пространства.

В случае двух других переменных, полностью определяющих состояние системы, рактер графического обоснования понятия энтропии можно было бы оставить таким е, как в системе pV, однако это обстоятельство в учебниках не указывается. Вслед-вие этого у читателя создается представление, что цикл Карно неизменно связан газовой машиной или, во всяком случае, с изменением объема системы, что совер-енно неправильно при формировании такого общего понятия, каким является энтро-ия. В курсе общей и, в особенности, химической термодинамики обязательно сле-ует приводить, кроме газового цикла Карно, еще, по крайней мере, один пример имического цикла Карно с постоянным объемом, иначе невозможно увязать поня-ие энтропии с параметрами, характеризующими химическое состояние системы. иже приводится такой пример, основанный на изменении химического состава и емпературы при постоянном объеме. Этот пример цикла Карно интересен еще и тем, о положительная работа производится здесь в процессе поглощения тепла холо-ильником, а отрицательная — при выделении тепла нагревателем, в то время как газовой машине эти отношения противоположны.

Пример химического цикла Карно с постоянным объемом истемы. Вообразим водородно-кислородный элемент, в котором протекающий имический процесс $2H_2+O_2 \rightleftarrows 2H_2O$ свободен от добавочных необратимых процессов том числе и от выделения джоулева тепла). Пусть этот элемент соединен с деальным обратимо действующим электрическим мотором, на валу которого намотана ить с прикрепленным к ней грузом. При увеличении груза сверх некоторого предела опускается, электромотор начинает функционировать как генератор тока, направле-ие тока при этом меняется. Поставим элемент в изохорические условия и при-особим его к выполнению работы путем совершения обратимого цикла. Для этого единим систему с холодильником температурою T_2 и заставим ее изотермически реа-ировать в направлении $2H_2+O_2 \rightarrow 2H_2O$ с совершением положительной работы. ри этом система выделяет, а тепловой резервуар T_2 поглощает тепло, груз поднимает-. Начиная с некоторого момента, продолжим этот процесс в адиабатических усло-иях до тех пор, пока температура системы не возрастет до температуры нагревате-я T_1. Далее приведем систему в сообщение с нагревателем и проведем изотермически ри температуре T_1 процесс в направлении $2H_2O \rightarrow 2H_2+O_2$. Теперь мотор становится енератором, груз опускается, идет обратимое разложение воды, нагреватель отдает пло. Начиная с некоторого, подходящим образом выбранного, состояния про-олжим разложение воды адиабатически до тех пор, пока цикл не замкнется.

Данный химический цикл в смысле вызванного им в окружающей среде изменения редою являются два тепловых резервуара и груз) не отличим по своим результатам соответствующего цикла Карно с идеальным газом. Подобные циклы можно ровести с любым обратимым гальваническим элементом и изобразить их графи-ски в параметрах химический состав — температура. Химический состав в данной стеме можно было бы выразить через количество воды, содержащейся в системе, и кже расчленить цикл изотермами и адиабатами на элементарные циклы Карно, к это делается в координатах pV. Однако и с таким исправлением, т. е. с нанесением

на график двух произвольных параметров, полностью характеризующих систему обоснование понятия энтропии не может считаться достаточно общим, так как система в общем случае может быть сколь угодно сложной, характеризоваться числом параметров более двух, и тогда графический прием становится неприменимым. В частности, возможны круговые процессы в системах со многими параметрами, при которых объем и давление остаются постоянными, и, следовательно, график подобного кругового процесса в системе pV изобразится точкой.

Недостаточная общность упомянутого доказательства заставила Планка [7] предпринять сложное построение, в котором среда рассматривается как ряд резервуаров с идеальным газом и вводится предварительное рассмотрение энтропии идеального газа. Ряд капитальных руководств [8, 9] обходит молчанием вопросы, связанные с обоснованием понятия энтропии.

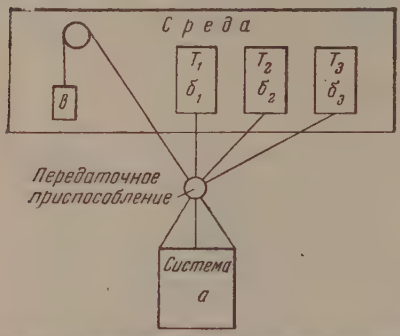


Схема распределения термодинамических эффектов в среде и в системе. *а* — увеличение энергии в системе; *б* — увеличение энергии в тепловых резервуарах; *в* — увеличение энергии в грузе (гравитационное поле) $(а+б+в=0)$

Между тем легко дать обоснование понятия энтропии как функции состояния, имеющее совершенно общий характер, если только несколько отойти от шаблонного метода изложения. Схема рассуждения при этом такова.

1) Устанавливаются понятия: система, окружающая среда.

2) Рассматривается понятие обратимости.

3) Рассматриваются два примера циклов Карно: один с реальным газом (без вывода к.п.д.), другой— химический, например, рассмотренный выше.

4) На основании второго начала устанавливается одинаковость к. п. д. всех обратимых циклов, протекающих между одинаковыми резервуарами тепла, с точки зрения их к.п.д.

5) Дается вывод к.п.д. для цикла Карно с идеальным газом в идеально-газовой температурной шкале.

6) Устанавливается понятие абсолютной температурной шкалы и доказывается тождественность ее с идеально-газовой шкалой.

7) Доказывается равенство $\Sigma Q/T = 0$ для всех обратимых циклов.

8) Доказывается теорема, обратная предыдущей.

9) Доказывается существование функции состояния — энтропии.

Отграниченный нами реально или мысленно объект, по отношению к которому нашей целью, вообще говоря, является его изменение, называется системой. Благодаря наличию всеобщей связи, между явлениями невозможно вообще изменить систему без того, чтобы что-либо не изменилось в окружающей среде. Окружающая среда бесконечно разнообразна, однако все изменения в окружающей среде можно классифицировать макроскопически. Самым распространенным классом изменений являются изменения тепловые. Понятие об этом классе изменений мы получаем непосредственно из тепловых ощущений. Другой, также чрезвычайно обширный класс изменений — изменение взаимного расположения тел. К этим двум классам макроскопических изменений можно привести все остальные изменения среды. В соответствии с этим мы абстрагируемся от бесконечного разнообразия среды и рассматриваем среду как ряд тепловых резервуаров и некоторый груз, положение которого можно изменять. Вся работа внешних сил системы идет на изменение высоты груза. Между средою и системою должно быть промежуточное приспособление (машина, цилиндр, поршень и т. п.), которое в самом процессе не изменяется и играет лишь роль передатчика изменений (см. рисунок). Очень существенно отметить, что работа и энергия груза (точнее, гравитационного поля) — по существу разнородные величины, имеющие лишь одинаковую размерность. Работа лишь численно равна энергии при определенном выборе единиц. При термодинамическом исследовании мы постоянно имеем в виду три энергетических резервуара: а) исследуемую нами систему, б) сумму тепловых резервуаров, в) груз. Большим распространением пользуется математическая форма первого начала $U - q + A = 0$, в которой положительным числом обозначается тепло, теряемое тепловым резервуаром. Естественнее, однако, приписывать положительный знак тем числам, которые выражают возрастание энергетического содержания в каждом из резервуаров. При таком методе знаков получаем следующую математическую форму выражения первого начала $U + Q + A = 0$. (По обозначениям на рисунке $а + б + в = 0$).

При таком подходе ясно, что теплота не является «формой перехода энергии» [10], а является классом или формой макроскопических изменений среды. В макромире эти классы, как и другие изменения, резко различаются между собою, о чем свидетельствуют $k + 2$ в формуле фаз Гиббса. Различные мнения о формах перехода в формах энергии основаны на смешении точек зрения макроскопической и микрокосмической молекулярно-кинетической. Подобно тому как имеется принципиальная раз-

ца между объемом системы и объемом молекул, так же точно принципиальна разница жду теплотой, как формой изменения среды, и механической энергией молекул. возможно даже в принципе определить объем отдельной молекулы, но легко и сорщенно точно определяется объем системы. Когда говорят о теплоемкости, то это правильно лишь в том отношении, что имеют в виду «теплоту», поглощенную системой. В самой системе, в ее микрокосмосе, действительно, быть может, невозможно личить тепловую форму энергии от других форм, но в окружающей среде резко разчны нагрев или охлаждение резервуара и подъем или опускание груза. Когда горят о поглощении теплоты, то имеют в виду охлаждение теплового резервуара. рактически поглощение тепла измеряется в резервуаре — калориметре: калориметр ть среда, а не система. Быть может, точнее было бы говорить не теплоемкость, способность к охлаждению или нагреванию, т. е. способность при определенных ловиях вызывать изменение температуры тепловых резервуаров нашей унифицированной среды.

Определение понятия обратимости процесса. Обычо определяют обратимый процесс как равновесный. Равновесным называется фиктивй (предельный) процесс, в котором факторы напряжения внутри и вне системы равл. Направление процесса может быть изменяемо приложением бесконечно малой регрузки. Гораздо реже фигурирует другое определение обратимости [9, 11]. Обрамым называется процесс, вызвавший такие изменения в среде и в системе, которые гут быть исключены, т. е. уничтожены, скомпенсированы при помощи других проессов так, что от всех вместе взятых процессов: и начального, и тех, которые были иключены, ни в системе, ни в среде не остается никакого следа. Процесс, вызвавший менения в системе из состояния A в состояние $Б$, а среды из состояния M в состояе H, обратим в том случае, если возможно вернуть к совместному существованию стемы в состоянии A и среду в состояние M. Это возвращение можно производить кими угодно способами при посредстве систем, которые совершают круговые процессы могут с данной системой не иметь ничего общего. Ясно, что процесс, обратимый первом смысле, обратим и во втором. Обратное положение требует доказательства, по ходу нашего рассуждения в нем нет надобности, так как мы исходим из второго ределения обратимости.

В частности, если относительно какого-либо кругового процесса, вызвавшего среде изменения A, Q_1, Q_2, ..., удастся показать, что при помощи каких-либо друх круговых процессов можно вызвать в среде противоположные изменения, т. е. $A - Q_1 - Q_2$, ..., то доказано, что он обратим.

Рассмотрение пунктов 3, 4, 5 может быть дано по любому из практикующихся учебниках способу. Пункт 3 уже рассматривался выше. Сравнивая различные циклы, звавшие в конечном счете изменения только в двух резервуарах, показываем, что ли эти циклы обратимы и если температуры их нагревателей, с одной стороны, и мпературы холодильников, с другой стороны, равны между собою, то отношения плот не зависят от характера систем и промежуточных приспособлений, т. е.

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{|Q_1'|}{|Q_2'|}. \tag{1}$$

оказательство основывается на невозможности perpetuum mobile второго рода.

Температура. Само по себе понятие температуры не требует обоснования, к как оно дается непосредственно из опыта на основе различия тепловых ощущений. боснования требует температурная шкала, т. е. тот метод, при помощи которого бую температуру можно характеризовать определенным числом; иначе говоря, тре ется установить функциональную связь между областью температуры и областью чил. Речь будет идти о температуре большого теплового резервуара (практически измере е температуры и производится в большом тепловом резервуаре). Оставляя в стороне ъемную газовую шкалу, остановимся на абсолютной термодинамической шкале.

Возьмем в качестве измерительного термометрического прибора какое угодно риспособление, при помощи которого можно выполнять циклы Карно. Измерительлй процесс будет состоять в том, что при каждом измерении температуры какогобо резервуара проводится некоторый обратимый цикл Карно, первое изотермичеое звено которого стандартно и протекает при всех измерениях всегда в одном и м же, раз навсегда установленном, тепловом резервуаре с одним и тем же количвом тепла; второе же изотермическое звено нашего измерительного цикла пусть отекает в исследуемом резервуаре, вызывая в нем тепловое изменение $|Q^*|$. Число, ражающее температуру исследуемого резервуара, будем принимать пропорциольным этому тепловому изменению. Следовательно, по определению

$$T = k\,|Q^*|. \tag{2}$$

оэффициент пропорциональности k получим из добавочного условия: разность темратур между всем известными основными точками будем принимать за 100:

$$T_{\text{кип}} - T_{\text{пл}} = 100,$$

сюда

$$T_{\text{кип}} = k\,|Q^{*\prime}|; \qquad T_{\text{пл}} = k\,|Q^{*\prime\prime}|; \qquad k = \frac{100}{Q^{*\prime} - Q^{*\prime\prime}}.$$

Непосредственно из этого определения следует, что в любом цикле Карно (а т только в том, который применяется для измерения температуры) отношение тепл изотермических звеньев, цикла равно отношению температур резервуаров, участвуй щих в цикле. В самом деле, пусть имеем два резервуара T_1 и T_2. Из определения те пературной шкалы следует $T_1 = k\,|Q_1^*|$; $T_2 = k\,|Q_2^*|$. Проведем два измерительны цикла: первый между резервуаром T_1 и стандартным температурным резервуаром второй — между стандартным и вторым данным резервуаром T_2. В результате обои циклов изменения в стандартном резервуаре взаимно уничтожатся, останутся тольк изменения в резервуарах T_1 и T_2. Если теперь мы проведем какой угодно третий цик непосредственно между резервуарами T_1 и T_2, то на основании (1)

$$\frac{|Q_1^*|}{|Q_2^*|} = \frac{|Q_1|}{|Q_2|},$$

но из (2) следует

$$\frac{Q_1^*}{Q_2^*} = \frac{T_1}{T_2};$$

следовательно, для любого обратимого цикла Карно

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}, \qquad (3$$

или, принимая во внимание, что Q_1 и Q_2 различны по знаку,

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \qquad (4$$

Докажем, что построенная таким образом абсолютная шкала совпадает с идеально газовой. Цикл Карно с идеальным газом в учебном курсе должен быть дан в том виде как это обычно делается в учебниках. Например, обозначим [2] через $T^{(г)}$ числовое зна чение температуры по газовой шкале, через T—числовое значение той же температуры п абсолютной шкале. Сначала докажем совпадение абсолютной и газовой шкалы дл основных резервуаров: резервуара кипящей воды и резервуара плавящегося льда. Имее

Для газовой шкалы из рассмотрения цикла Карно с идеальным газом

$$\frac{|Q_г'|}{|Q_г''|} = \frac{T_{пл}^{(г)}}{T_{кип}^{(г)}}$$

Для абсолютной шкалы из равенства (3)

$$\frac{|Q'|}{|Q''|} = \frac{T_{пл}}{T_{кип}}.$$

На основании равенства (1) для любых обратимых циклов, протекающих между соот ветственно равными температурами:

$$\frac{|Q_г'|}{|Q_г''|} = \frac{|Q'|}{|Q''|},$$

отсюда

$$\frac{T_{пл}^{(г)}}{T_{кип}^{(г)}} = \frac{T_{пл}}{T_{кип}}.$$

Так как, кроме того, для обеих шкал принимается добавочное условие

$$T_{кип}^{(г)} - T_{пл}^{(г)} = 100; \qquad T_{кип} - T_{пл} = 100,$$

то

$$T_{пл}^{(г)} = T_{пл}; \qquad T_{кип}^{(г)} = T_{кип}.$$

Аналогично докажем, что и любая другая температура выражается в обеих шкала одинаковыми числами, т. е. $T^{(г)} = T$. В самом деле, проведем циклы между данно температурой и одной из основных точек, например температурой плавящегося льда Проведя совершенно аналогичные рассуждения, получим

$$\frac{T_{пл}^{(г)}}{T^{(г)}} = \frac{T_{пл}}{T}.$$

Выше доказано $T_{пл}^{(г)} = T_{пл}$; следовательно, $T^{(г)} = T$, что и требуется.

Теорема 1. Если круговой процесс вызвал в тепловых резервуарах окружающей среды изменения, связанные равенством $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 + \ldots Q_n/T_n = 0$, то он обратим.

Согласно условию, данный круговой процесс вызвал в тепловых резервуарах окружающей среды эффекты $Q_1, Q_2, \ldots, Q_n$. Можно исключить один за другим все эффекты $Q_1, Q_2, \ldots, Q_n$, вызвав в каждом из резервуаров 1, 2, 3, ... противоположные тепловые эффекты $-Q_1, -Q_2, \ldots, -Q_n$ путем применения ряда циклов Карно с системами другого характера, приняв при этом в каждом цикле за второй тепловой резервуар какой-либо произвольный, общий для всех циклов, сборный резервуар, температуру которого обозначим через T_0. Возникающие при этом соответствующие тепловые эффекты в сборном резервуаре обозначим через $Q'_1, Q'_2, \ldots, Q'_n$. В каждом из упомянутых вспомогательных бинарных циклов тепловые эффекты связаны равенством $-\frac{Q_i}{T_i} + \frac{Q'_i}{T_0} = 0$. Просуммировав n таких равенств, получим

$$\sum -\frac{Q_i}{T_i} + \frac{\Sigma Q'_i}{T_0} = 0.$$

Но так как по условию первая сумма равна нулю, то равна нулю и вторая; следовательно, скомпенсируются тепловые эффекты не только в данных, но и в сборном резервуаре $\Sigma Q'_i = 0$. Скомпенсируются также и работы, так как все процессы круговые, на основании первого начала для данного процесса

$$\Sigma A_i + \Sigma Q_i = 0.$$

для вспомогательных циклов:

$$\Sigma A' - \Sigma Q_i + \Sigma Q'_i = 0.$$

Сложив два последних равенства, получим $\Sigma A_i + \Sigma A'_i = 0$. Таким образом мы доказали, что все изменения, вызванные процессом, заданным в условии, в окружающей среде (в тепловых резервуарах и в резервуаре механической энергии), могут быть бесследно уничтожены, т. е. данный процесс обратим.

Следствие. Любые наперед заданные изменения в тепловых резервуарах, если они связаны равенством

$$\Sigma Q / T = 0,$$

могут быть осуществлены путем применения ряда обратимых круговых циклов Карно. Для этого стоит лишь выбрать какой-либо сборный резервуар и провести бинарные циклы с каждым данным резервуаром и со сборным. Тогда все эффекты в сборном резервуаре взаимно уничтожатся и останутся лишь требуемые эффекты.

Теорема 2 (обратная предыдущей). Если круговой процесс обратим, то все тепловые изменения, вызванные им в окружающей среде, подчиняются равенству $Q_1 / T_1 + Q_2 / T_2 + \ldots + Q_n / T_n = 0$.

Доказательство (от противного). Предположим, что $Q_1 / T_1 + Q_2 / T_2 + \ldots + Q_n / T_n = \delta$, где для определенности положим, что $\delta > 0$. Считаем $Q > 0$, если количество тепла в резервуаре увеличилось. Запишем равенство $Q_1 / T_1 + Q_2 / T_2 + \ldots + Q_n / T_n = \delta$ в виде $Q_1 / T_1 + Q_2 / T_2 + \ldots + (Q_n - \delta T_n)/T_n = 0$. Последнее равенство удовлетворяет следствию теоремы 1, поэтому при помощи ряда циклов Карно можно осуществить изменения в соответствующих резервуарах $Q_1, Q_2, \ldots, (Q_n - \delta T_n)$.

С другой стороны, по условию теоремы обратимо и циклически можно осуществить в тех же соответствующих резервуарах изменения $-Q_1, -Q_2, \ldots, -Q_n$. Осуществим эти, и другие изменения, и в сумме в результате ряда циклов мы получим изменения в одном только последнем резервуаре величиною $-\delta T_n$. Так как все процессы циклические, то на основании первого начала это изменение может быть связано только с соответствующим возрастанием энергии в механическом резервуаре среды, т. е. с поднятием груза, что противоречит второму началу. Таким образом, не может быть $\delta > 0$, но не может быть и $\delta < 0$, так как процесс по условию обратим, и при осуществлении процесса в обратном направлении получилось бы $\delta > 0$. Таким образом, остается только одно: $\delta = 0$, что и требовалось доказать.

Следствие теоремы 2. Невозможен круговой процесс, в котором $\delta < 0$ Возможность его была бы равносильной возможности perpetuum mobile второго рода.

Теорема 3. Сумма приведенных теплот обратимого процесса есть функция начального и конечного состояния процесса и не зависит от вида самого процесса. Эта функция, взятая с обратным знаком, носит название энтропии процесса.

Допустим, что из состояния A в состояние B можно перейти несколькими обра-

тимыми путями. По условию обратимости существует, по крайней мере, один пу по которому из $Б$ можно возвратиться в A. Этот путь также обратим. Круговые пу I—IV, II—IV, III—IV, составленные из обратимых частей, также обратимы. Поэто

$\sum_{I}\frac{Q}{T}+\sum_{IV}\frac{Q}{T}=0$; $\sum_{II}\frac{Q}{T}+\sum_{IV}\frac{Q}{T}=0$ и т. д. Отсюда непосредственно след

$\sum_{I}\frac{Q}{T}=\sum_{II}\frac{Q}{T}=\sum_{III}\frac{Q}{T}$, что и требовалось доказать.

Следствия для круговых процессов.

1) Если $\Sigma Q/T=0$. Такие процессы обратимы на основании теоремы 1.

2) Если $\Sigma Q/T<0$. Такие процессы невозможны на основании теоремы 2, сл ствие.

3) Если $\Sigma Q/T>0$. Такие процессы необратимы, так как в противном случае обр ный процесс дал бы $\Sigma Q/T>0$, что невозможно на основании следствия теоремы

Следствия для некруговых процессов. Дополняя мыслен данный процесс обратимым процессом, получим в целом круговой процесс, котор исследуем на основании предыдущих трех пунктов. Обозначим изменение энтроп данного процесса через S. При обратном обратимом процессе сумма приведенн теплот этого обратного процесса равна $+S$, а сумма приведенных теплот всего кру вого (прямого + обратного) процесса равна $\Sigma(Q/T)+S$. Отсюда получаем аналогич трем случаям круговых процессов:

1) Если $S=-\Sigma Q/T$. Такие процессы обратимы. В частности, для адиабати ского процесса, если он обратим, $S=0$.

2) Если $S<-\Sigma Q/T$. Такие процессы невозможны, так как соответствующий к говой процесс дал бы

$$\sum_{\text{круг.}} Q/T<0.$$

3) Если $S>-\Sigma Q/T$. Такие процессы необратимы. В частности: а) В изоли ванной системе, в которой процессы всегда необратимы, а теплоты резервуаров рав нулю, процесс идет в сторону возрастания энтропии $S>0$; $S_2-S_1>0$; $S_2>S_1$. б) В ад батической системе $S_2>S_1$ во всех случаях. Производим ли мы адиабатическое сжа или расширение, энтропия возрастает.

Изложенный здесь метод скомпанован из различных источников, более друг из [11]. Оригинальными являются: критика pV метода, критика понятия тепл как «формы перехода» [10], пример обратимого химического цикла Карно, ме обоснования абсолютной температурной шкалы, доказательство теоремы 2.

Поступила
17.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Додж, Химическая термодинамика, ИИЛ, 1950.
2. В. А. Киреев, Курс физической химии, Госхимтехиздат, М.—Л., 19
3. В. Гетман и Ф. Даниэльс, Основы физической химии, Госхимтехизд М—Л., 1941.
4. А. Б. Млодзеевский, Термодинамика, Учпедгиз, М., 1939.
5. В. С. Жуковский, Термодинамика, Гостехиздат, 1952.
6. М. В. Вукалович и И. И. Новиков, Техническая термоди мика, Госэнергоиздат, М.—Л., 1952.
7. М. Планк, Термодинамика, Госиздат, М.—Л., 1925.
8. Гуггенгейм, Современная термодинамика, изложенная по методу Гибб Госхимиздат, 1941.
9. Handbuch der Physik, Theorien der Wärme, Berlin, 1929.
10. К. Путилов, Изв. АН СССР, ч. химич., № 4, 705, 1937.
11. Г. Улих, Химическая термодинамика, Госхимтехиздат, М.—Л., 1933.

РЕЦЕНЗИИ

Falkenhagen Hans. **Elektrolyte.** Zweite Auflage. Hirzel Verlag. Leipzig. 953. S. 263

Рецензируемая книга представляет второе издание монографии известного не-ецкого физика, активно работающего в области теории сильных электролитов.

Первое издание этого труда переведено на русский язык в 1935 г. и хорошо из-естно советским читателям как фундаментальное руководство в области теории лектролитов.

Как известно, после выхода в свет первого издания книги появилось большое чис-о работ, особенно в послевоенный период, посвященных дальнейшему развитию ории электролитов. В связи с этим в среде физико-химиков давно ощущается по-реоность в руководстве, освещающем современное состояние теории электролитов. торое издание монографии Г. Фалькенхагена в некоторой степени может удовлетво-ить эту потребность.

Второе издание книги отличается от первого прежде всего наличием двух новых лав, в которых систематически изложено возникшее в послевоенные годы учение концентрированных растворах электролитов, а также матричная теория разбавлен-ых растворов смесей электролитов, созданная, главным образом, трудами Онза-ра и Фуосса. В остальных десяти главах монографии в основном сохранен план из-ожения, аналогичный плану первого издания. Содержание некоторых глав, в особен-ости глав, посвященных дисперсии электропроводности и эффектам Вина, значитель-модернизировано за счет включения новых экспериментальных материалов и новых остижений теории в этой области. Во втором издании книги полностью опущено исание экспериментальных методов, применяемых при изучении свойств растворов лектролитов. Последнее обстоятельство позволило во втором издании несколько еньшить объем книги.

В одиннадцатой главе, посвященной теории концентрированных растворов электро-итов, изложены ранние попытки построения этой теории, в том числе попытки, включаю-ие учет ассоциации ионов, и новейшая теория, возникшая в результате появления удов М. Эйгена и Е. Викке, а также трудов Г. Фалькенхагена и сотрудников. В этой лаве приведено обоснование новой функции распределения ионов в силовом поле, итывающей собственный объем ионов и их сольватацию, а также приведены резуль-аты применения новой функции распределения для расчетов электропроводности, зкости и термодинамических свойств электролитов в концентрированных растворах. отя теория концентрированных растворов электролитов, разработанная в трудах йгена и Викке, а также в работах Фалькенхагена и сотрудников, как показали иссле-ования последних двух лет, содержит ряд спорных положений, однако необходимость знакомления широких кругов физико-химиков с ее основами не вызывает сомнений.

В книге недостаточно полно раскрыты достижения науки в развитии учения о элек-олитах; не получили отражения успехи науки в развитии учения о полиэлектроли-ах, о сольватации ионов в растворах, важнейшие результаты применения оптических етодов для изучения химических равновесий в растворах электролитов и для изуче-ия строения растворов электролитов.

Следует отметить, что вышеперечисленные направления в современном учении электролитах, не затронутые в рецензируемой книге, в значительной степени осве-ены в недавно вышедшей книге J. O'M. Bockris. Modern Aspects of Electrochemistry. ondon, 1954.

В целом книга Фалькенхагена представляет стройное, систематическое и ясное зложение теории электролитов и содержит большой справочный материал. Эта книга опрежнему может служить ценнейшим пособием для ознакомления с современным ением о электролитах и с проблемами, стоящими в этой области.

Н. Е. Хомутов

А. Н. Несмеянов, В. Н. Баранов, К. Б. Заборенко, Н. П. Р
денко и Ю. А. Приселков. **Практическое руководство по радиохимии**, Госх
издат, Москва, 1956 г., цена 10 р. 70 к., тираж 25 000.

Широкое развитие в нашей стране радиохимических исследований, а также исс
дований, связанных с применением метода меченых атомов, вызывает большой инте
ко всякой вновь появляющейся книге в этой области.

Этот интерес усиливается и тем, что до настоящего времени появилось лишь оче
небольшое число книг, позволяющих ознакомиться с практическими приемами рад
химических исследований и с методами работы с применением радиоактивных ин
каторов.

Огромный материал, накопленный за последние годы рядом научно-исследовате
ских институтов и учебными заведениями, или разбросан в виде отдельных статей
многих журналах, или недоступен для широких кругов читателей. Вполне понят
что назрела необходимость не только в практическом руководстве по радиохимии,
и в теоретическом учебнике, могущем одновременно служить и справочным ру
водством.

Вышедшая недавно книга В. И. Спицына, П. Н. Кодочигова, М. М. Голутвин
А. Ф. Кузиной и З. А. Соколовой «Методы работы с применением радиоактивн
индикаторов» хотя и представляет интерес, но не является все же, как показыв
ее название, руководством по радиохимии.

Рецензируемая книга в какой-то мере восполняет этот пробел. Она является уч
ным руководством к практическим занятиям по радиохимии и предназначена в ка
стве учебного пособия для студентов старших курсов химических факультетов высш
учебных заведений и несомненно может быть полезной для лиц, приступающих к
боте в области радиохимии или ведущих исследования с применением радиоактивн
изотопов.

В 5 главах книги освещены следующие вопросы:

Глава I. Оборудование радиохимической лаборатории и особенности работы с
диоактивными веществами.

Глава II. Радиоактивное излучение и методы его измерения.

Глава III. Распад и накопление радиоактивных изотопов.

Глава IV. Получение и свойства радиоактивных изотопов.

Глава V. Применение радиоактивных изотопов в качестве меченых атомов.

В конце каждой главы и после описания почти каждой работы приведены пер
ни литературы для более углубленного изучения рассматриваемых вопросов.
Введении и Приложении дано определение предмета радиохимии, обращено внима
на особенности работы с радиоактивными веществами, дано определение основн
единиц радиоактивности и приведен ряд справочных таблиц.

Содержание книги привлекает к себе прежде всего новизной и свежестью з
чительной части материала; многие работы подготовлены и проверены сотрудника
и студентами химического факультета МГУ и составителями «Руководства».

В книге даны основные сведения об устройстве и оборудовании радиохимичес
лаборатории, о радиоактивных излучениях и способах их регистрации и измерен
об аппаратуре, применяемой для этой цели. Основная часть содержания книги пос
щена практическим работам, иллюстрирующим методы радиохимических иссле
ваний, некоторым способам получения радиоактивных изотопов и примерам при
нения метода меченых атомов для различных исследований (главным образом хими
ских). Всего в книге помещено 89 практических работ.

Существенным достоинством книги является наличие описания довольно бо
шого числа работ с применением радий-бериллиевого или полоний-бериллиево
источников нейтронов, являющихся наиболее доступными для большинства учебн
радиохимических лабораторий.

Обращает на себя внимание сжатое, но достаточно четкое и ясное изложение бо
шей части теоретического материала главы II. Достоинством этой части книги являе
наличие описания довольно значительного числа приборов (главным образом элект
скопов), выпускаемых отечественной промышленностью.

Составители поступили совершенно правильно, поместив ряд работ по хрома
графии, несомненно одному из наиболее перспективных методов радиохимическо
исследования. Наличие хотя и небольшого числа работ, посвященных методу рад
графии, также может быть отнесено к числу достоинств книги.

Вместе с тем безусловно необходимо отметить ряд досадных неточностей, неп
вильных формулировок и т. п.

На стр. 12 фактически приведено определение удельной активности—понят
чрезвычайно важного для радиохимических исследований, однако эта величина да
не названа. Говоря о поглощении β- и γ-лучей веществом (стр. 51), авторы совершен
справедливо в отношении β-лучей утверждают приближенное подчинение их погло
ния показательному закону; вместе с тем здесь они не проводят существенн
различия в характере поглощения обоих видов излучения и даже пишут о мак
мальном пробеге для γ-лучей. Имея в виду учащуюся молодежь, для которой пр
назначена эта книга, следовало бы либо совсем не говорить о максимальном проб
γ-лучей,либо оговорить по существу это понятие.

Счетчик, применяемый для измерения радиоактивности газов (стр. 93), авторы назвали газовым счетчиком. Это может создать у читателя некоторую путаницу, так как везде в тексте «газовым счетчиком» названы пропорциональный счетчик и счетчик Гейгера — Мюллера.

В разделе «Техника получения радиографий», к сожалению, приведен только контактный способ и ничего не сказано о введении исследуемого вещества непосредственно в фотослой, хотя этот последний способ получения радиографий нашел самое широкое применение в радиохимии. Утверждение, что в случае микрорадиографии следы частиц в фотослое рассматриваются при увеличении порядка 1500 не вполне верно. Как известно, общую оценку распределения следов в фотослое производят при увеличении от × 400, а более детальное их изучение (подсчет числа, измерение длин) с успехом можно производить при увеличении × 900 с использованием иммерсионного объектива.

На рис. 94 и 95 приведены номограммы для расчета времени работы с γ-излучающими изотопами и для расчета толщины свинцового экрана для защиты от γ-излучения. В качестве единицы активности в этих номограммах взят миллиграм-эквивалент радия, между тем в тексте не дано определение этой величины и нет таблицы перехода от милликюри γ-активного изотопа к миллиграмму-эквиваленту радия, что безусловно затруднит пользование обеими номограммами.

Помимо того, что в табл. 9 (стр. 110) не указано, для какой длительности работы с нейтронным источником она составлена, она просто неверна. Действительно, простой расчет показывает, что при расстоянии на 32 *м* от незащищенного источника с интенсивностью в 10^3 *мг-экв* радия интенсивность нейтронного потока составляет менее одного нейтрона на *см*^{2}/*сек*. Безусловно, не только с такой, но и с гораздо большей интенсивностью нейтронного излучения можно не считаться (см., например, данные, приведенные в книге Н. Г. Гусева «Справочник по радиоактивным излучениям и защите», Медгиз, 1956, стр. 18).

На стр. 129 неудачно составлен перечень потерь β-излучения. Прежде всего изменение счета вследствие обратного рассеяния (стр. 132, п. 4) вовсе не является потерей. Кроме того, не указано, что в большом числе случаев производят относительное измерение активности, когда учет всех поправок становится излишним и надо лишь следить за воспроизводимостью условий измерения (геометрическое подобие, одинаковая форма и размеры препаратов и т. д.).

Рекомендация (стр. 134) «устанавливать напряжение на счетной трубке выше напряжения начала счета на 50—100V» явно неудачна; во многих случаях величина плато счетчика не более 100 V.

Для вычисления среднего квадратичного отклонения рекомендовано пользоваться формулой (43); приведена формула:

$$\bar{\sigma} = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum (I_i - \bar{I})^2},$$

в то время как на самом деле формула (43) выглядит иначе (стр. 137):

$$\bar{\sigma} = \sqrt{\bar{\sigma}^2} = \sqrt{\frac{1}{n}\sum (N_i - \bar{N})^2}.$$

На стр. 145 рекомендуется активность приводить ко времени измерения препарата без экрана по уравнению (60) (стр. 173), но это уравнение дает величину числа радиоактивных атомов в любое время t ($N = N_0 e^{-\lambda t}$), а не величину активности. Хотя функциональная зависимость одинакова в обоих случаях, и обе величины пропорциональны друг другу, все же это величины совершенно разные.

Сформулированный на стр. 145 вопрос: «При каких условиях получаются электроны с максимальной энергией?» совершенно непонятен. В формуле $A = I/\eta_{геом}K$ (стр. 151) учет поправки на долю электронов излученных фосфором, проникающих в чувствительный объем трубки через ее стенки (K), как будто излишен. Действительно, в выражении для $\eta_{геом}$ [стр. 135, формула (3а)] эта поправка уже введена (K_1, K_2, K_3). Указание на изотоп In^{112} с двумя значениями энергий γ-квантов вызывает сомнение в правильности. В спектре излучения изотопа In^{112} есть лишь γ-кванты, каждый с энергией 0,154 MeV (см., например, Сиборг, Перлман, Холлендер «Таблица изотопов», 1956 г., стр. 141).

Формулировка правила Фаянса и Панета приведена только для случая адсорбции катионов, хотя оно справедливо также и для анионов; кроме того, оно справедливо и не только для радиоактивных изотопов. На стр. 283 ошибочно изотоп U^{239} отнесен к ядерному горючему. Представляется весьма сомнительной возможность выделения осадка двуокиси марганца (стр. 310) при pH = 1, т. е. в кислой среде в результате взаимодействия щавелевой кислоты и перманганата калия. Поскольку в этой реакции выделение двуокиси марганца может иметь место лишь в слабокислой среде, необходимо оговорить, каково должно быть разбавление исходного раствора водой,

а не ограничиваться указанием «прибавить небольшое количество воды». Двуок марганца, если она образуется при восстановлении перманганата, обычно имеет рый цвет и уж никак не черный. Упоминаемый в задаче № 51 осадок черного цв вероятно, является ни чем иным, как Mn_2O_3.

К недостатку «Руководства» можно отнести отсутствие указаний марок катиони и анионитов, могущих быть использованными для работ по хроматографии. Как из стно, очень часто выбор ионита имеет решающее значение для успешного хрома графического разделения. Следовало бы привести небольшую таблицу ионитов с кр кими их характеристиками.

В ряде случаев в книге есть неудачные выражения, зачастую искажающие щество дела. На стр. (29) написано «руки посыпаются талькой»; надо бы сказа «тальком». На стр. 136 сказано «Вследствие флуктуаций ограничивается чувствите ность аппаратуры»; следовало бы говорить не о «чувствительности», а о точности и рения. Едва ли правильно говорить о «защите» (стр. 139) в фразе «специальной за те из счетчиков, включенных по схеме антисовпадений» и т. д. и т. п.

Следует отметить также, что во многих случаях чрезмерно сжатое изложение тео тических введений к работам затрудняет понимание существа дела.

Существенным недостатком книги является и то, что она отпечатана на пло бумаге, вследствие чего ряд иллюстраций (особенно фотографии) оказались тру доступными для восприятия.

В заключение можно сказать, что, несмотря на наличие некоторых недостат (которые, конечно, могут быть исправлены в последующих изданиях), в целом условно можно дать положительную оценку рецензируемой книге и, отдавая долж большому труду коллектива, подготовившему ее к печати, пожелать авторам еще критически пересмотреть созданное ими безусловно нужное и ценное «Практичес руководство по радиохимии».

К. В. Астахов, В. Б. Верени

СОДЕРЖАНИЕ

. Г. Качурин. Об одном уравнении флуктуационной теории фазовых превращений 2137
. Л. Слонимский и Г. В. Струминский. О взаимной растворимости полимеров. IV. Влияние плотности упаковки молекул полимеров на их взаимную растворимость. 2144
. В. Киселев, Е. А. Леонтьев, В. М. Лукьянович и Ю. С. Никитин. Адсорбционное и электронно-микроскопическое исследование изменений структуры алюмосиликатных катализаторов 2149
. Е. Хомутов. О величинах радиусов гидратированных ионов 2160
. А. Измайлов. Диссоциация электролитов в растворах 2164
. П. Чернева, В. В. Некрасов и Н. Н. Туницкий. Исследования кинетики ионообменной сорбции. I. Кинетика полного обмена катионов 2185
. Н. Журина и О. Н. Трапезникова. Вращение молекулярных групп и температурная зависимость фотоэластического коэффициента некоторых полимеров 2190
. С. Васильев. О роли электронных и акустических колебаний в кинетике возбуждения молекул в электрических разрядах. 2204
. Х. Карапетьянц. Приближенный метод расчета критических температур и давлений 2218
. К. Семенченко и М. Азимов. Диэлектрическая проницаемость двойных жидких систем в критической области 2228
. А. Крюкова и М. А. Лошкарев. О природе тормозящего действия поверхностно-активных веществ на электродные процессы. I. Разряд одновалентных ионов 2236
. Д. Воляк. Теплота испарения как функция удельного объема фаз . . 2244
. Т. Славянский. Изучение расслоения в системе Na_2O — Na_2SO_4— B_2O_3 при 1200°C II. 2248
. М. Голутвин. О теплотах образования силицидов титана 2251
. А. Бундель. Образование цинкосульфидных люминофоров при отсутствии плавней и строение центров свечения 2260
. И. Гельбштейн, Г. Г. Щеглова и М. И. Темкин. Кинетика распада муравьиной кислоты в средах H_2SO_4— H_2O и P_2O_5— H_2O . . . 2267
. И. Рыскин и М. Г. Воронков. Молекулярная ассоциация и колебательные спектры силанолов 2275
. В. Крылова, В. И. Шехобалова и Н. И. Кобозев. Катализ и люминесценция. II. Катализ и тушение в сверхразведенных слоях . . . 2282
. П. Мельников и Ю. А. Цырлин. Равновесие пар — жидкость в системе вода — муравьиная кислота 2290
. С. Афанасьев и Е. Н. Чанкова. Электровосстановительные процессы на окисленной стали. II. Электровосстановление кислорода 2294
. К. Мигаль, Я. И. Турьян и Н. И. Бондаренко. Полярографическое поведение иона водорода в различных индивидуальных и смешанных растворителях. II. Растворы в этаноле, бутаноле, ацетоне и в их смесях с водой 2301
. В. Топчиева, К. Юн-Пин и Г. Н. Степанова. Парофазная этерификация уксусной кислоты и диэтилового эфира на окисных контактах 2308
. Р. Кричевский и Ю. В. Цеханская. Диффузия и растворение в жидких растворах в критической области 2315
. Т. Денисов и Н. М. Эмануэль. Кинетические особенности окисления циклогексана в присутствии стеарата кобальта 2327
. Н. Никулин и С. М. Кочергин. Катодное восстановление кислорода в зависимости от ориентации и структуры кристаллитов электрода. I. Восстановление кислорода на олове 2337
. А. Петров и Б. А. Колачев. Использование процессов кристаллизации для получения ультрачистых веществ 2340
М. Панченко, В. Д. Моисеев и Ю. А. Лебедев. Разделение изотопов бора термодиффузией . . . . . .

Ф. П. Ивановский, Р. С. Кальварская, Г. С. Бескова, Н. П. Соколова. Исследование механизма каталитического гидрирования органических сернистых соединений на железо-хромовом катализаторе с применением метода меченых атомов II. Исследования реакций изотопного обмена 2
В. Д. Нефедов, Е. Н. Синотова и Н. Я. Фролов. Изучение изотопного обмена ртути в системе CH_3HgBr — $HgBr_2$ — C_2H_5OH 2

Письма в редакцию

В. И. Иовшиц. Обоснование понятия энтропии как функции состояния . . 23

Рецензии

Н. Е. Хомутов. Рецензия на книгу H. Falkenhagen. Elektrolite 2
К. В. Астахов и В. Б. Вереникин. О книге А. Н. Несмеянова, В. Н. Баранова, К. Б. Заборенко, Н. П. Руденко и Ю. А. Приселкова «Практическое руководство по радиохимии» 2

Т-11045 Подписано к печати 19/XI 1956 г. Печ. л. 20,2 + 3 вклейки. Уч.-изд. л. 21,2
Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Бум. л. 7³/₈ Зак. 792. Тираж 4275 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.